

POWERED BY Dialog

**BEST AVAILABLE COPY**

---

**ELECTRON EMISSION DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD, COLD CATHODE FIELD ELECTRON EMISSION ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND COLD CATHODE FIELD ELECTRON EMISSION DISPLAY DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD****Publication Number:** 2003-016954 (JP 2003016954 A) , January 17, 2003**Inventors:**

- MUROYAMA MASAKAZU
- YAGI TAKAO
- INOUE KOJI
- SAITO ICHIRO

**Applicants**

- SONY CORP

**Application Number:** 2002-083898 (JP 200283898) , March 25, 2002**Priority:**

- 2001-127361 [JP 2001127361], JP (Japan), April 25, 2001

**International Class:**

- H01J-029/04
- H01J-001/304
- H01J-009/02
- H01J-031/12

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cold cathode field electron emission element that can overcome a problem of degrading the characteristic of an electron emission part when gas or gaseous substance emitted from various members constituting a display device, sticks to be adsorbed to the electron emission part.

**SOLUTION:** The cold cathode field electron emission element is composed of a cathode electrode 11 formed on a support 10; a gate electrode 13 formed on the cathode electrode 11 and having an opening 14; and the electron emission part 15 formed on the surface of the cathode electrode 11 part positioned at the bottom of the opening 14. The electron emission part 15 comprises a carbon material layer 23, and the carbon material layer 23 is formed using hydrocarbon gas and hydrocarbon gas containing fluorine. COPYRIGHT: (C)2003,JPO

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.  
Dialog® File Number 347 Accession Number 7523123

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-16954  
(P2003-16954A)

(43)公開日 平成15年1月17日(2003.1.17)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 J 29/04		H 0 1 J 29/04	5 C 0 3 1
1/304		9/02	B 5 C 0 3 6
9/02		31/12	C
31/12		1/30	F

審査請求 有 請求項の数166 O L (全 55 頁)

(21)出願番号 特願2002-83898(P2002-83898)  
(22)出願日 平成14年3月25日(2002.3.25)  
(31)優先権主張番号 特願2001-127361(P2001-127361)  
(32)優先日 平成13年4月25日(2001.4.25)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号  
(72)発明者 室山 雅和  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内  
(72)発明者 八木 貴郎  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内  
(74)代理人 100094363  
弁理士 山本 孝久

最終頁に続く

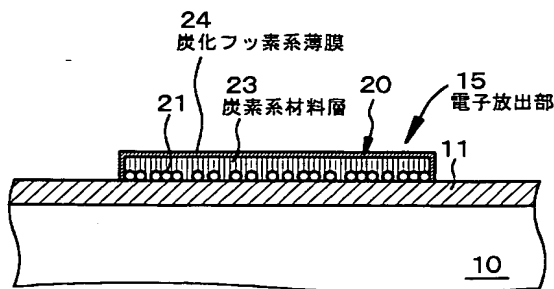
(54)【発明の名称】 電子放出装置及びその製造方法、冷陰極電界電子放出素子及びその製造方法、並びに、冷陰極電界電子放出表示装置及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】表示装置を構成する各種の部材から放出されるガスあるいはガス状物質が電子放出部に付着、吸着することによって電子放出部の特性が劣化するという問題を解決し得る冷陰極電界電子放出素子を提供する。

【解決手段】冷陰極電界電子放出素子は、支持体10上に形成されたカソード電極11、カソード電極11の上方に形成され、開口部14を有するゲート電極13、及び、開口部14の底部に位置するカソード電極11の部分の表面に形成された電子放出部15から構成され、電子放出部15は炭素系材料層23から成り、炭素系材料層23は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスをを用いて形成されている。

【図5】



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 導電体層上に形成された電子放出部から構成され、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、

該炭素系材料層は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする電子放出装置。

**【請求項 2】** 導電体層は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出装置。

**【請求項 3】** 導電体層と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出装置。

**【請求項 4】** 導電体層上に形成された電子放出部から構成され、

該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、  
該炭化フッ素系薄膜は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする電子放出装置。

**【請求項 5】** 炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 4 に記載の電子放出装置。

**【請求項 6】** 導電体層は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項 5 に記載の電子放出装置。

**【請求項 7】** 導電体層と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 5 に記載の電子放出装置。

**【請求項 8】** 炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の電子放出装置。

**【請求項 9】** 導電体層上に形成された電子放出部から構成され、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、

該炭素系材料層の表面は、フッ素原子で終端されていることを特徴とする電子放出装置。

**【請求項 10】** 炭素系材料層の表面におけるフッ素原子での終端は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて行われていることを特徴とする請求項 9 に記載の電子放出装置。

**【請求項 11】** 炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 9 に記載の電子放出装置。

**【請求項 12】** 導電体層は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項 11 に記載の電子放出装置。

**【請求項 13】** 導電体層と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 11 に記載の電子放出装置。

**【請求項 14】** 炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 9 に記載の電子放出装置。

**【請求項 15】** (a) 支持体上に形成されたカソード電極、及び、

(b) カソード電極上に形成された電子放出部、から構成され、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、

該炭素系材料層は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 16】** カソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 15 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 17】** (a) 支持体上に形成されたカソード電極、及び、

(b) カソード電極上に形成された電子放出部、から構成され、

該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、  
該炭化フッ素系薄膜は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 18】** 炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 17 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 19】** カソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 18 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 20】** 炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 17 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 21】** (a) 支持体上に形成されたカソード電極、及び、

(b) カソード電極上に形成された電子放出部、から構成され、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、

該炭素系材料層の表面は、フッ素原子で終端されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 22】** 炭素系材料層の表面におけるフッ素原子での終端は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて行われていることを特徴とする請求項 21 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 23】** 炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 21 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 24】** カソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 23 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 25】** 炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 21 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

**【請求項 26】** (a) 支持体上に形成されたカソード電

極、(b) カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、及び、

(c) 開口部の底部に位置するカソード電極の部分の上に形成された電子放出部、から構成され、  
該電子放出部は炭素系材料層から成り、  
該炭素系材料層は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 27】カソード電極は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項 26 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 28】少なくともカソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 26 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 29】支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、

ゲート電極に設けられた開口部に連通した第 2 開口部が絶縁層に設けられていることを特徴とする請求項 26 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 30】(a) 支持体上に形成されたカソード電極、

(b) カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、及び、

(c) 開口部の底部に位置するカソード電極の部分の上に形成された電子放出部、から構成され、  
該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、  
該炭化フッ素系薄膜は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 31】炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 30 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 32】カソード電極は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項 31 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 33】少なくともカソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 31 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 34】支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、

ゲート電極に設けられた開口部に連通した第 2 開口部が絶縁層に設けられていることを特徴とする請求項 30 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 35】炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 30 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 36】(a) 支持体上に形成されたカソード電極、

(b) カソード電極の上方に形成され、開口部を有する

ゲート電極、及び、

(c) 開口部の底部に位置するカソード電極の部分の上に形成された電子放出部、から構成され、  
該電子放出部は炭素系材料層から成り、  
該炭素系材料層の表面は、フッ素原子で終端されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 37】炭素系材料層の表面におけるフッ素原子での終端は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて行われていることを特徴とする請求項 36 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 38】炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 36 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 39】カソード電極は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項 38 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 40】少なくともカソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 38 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 41】支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、

ゲート電極に設けられた開口部に連通した第 2 開口部が絶縁層に設けられていることを特徴とする請求項 36 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 42】炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 36 に記載の冷陰極電界電子放出素子。

【請求項 43】複数の画素から構成され、  
各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、  
冷陰極電界電子放出素子は、

(a) 支持体上に形成されたカソード電極、及び、

(b) カソード電極上に形成された電子放出部、から構成されており、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、  
該炭素系材料層は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 44】カソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 43 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 45】複数の画素から構成され、  
各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、  
冷陰極電界電子放出素子は、

(a) 支持体上に形成されたカソード電極、及び、

(b) カソード電極上に形成された電子放出部、から構成されており、

該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、該炭化フッ素系薄膜は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 4 6】炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 4 5 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 4 7】カソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 4 6 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 4 8】炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 4 5 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 4 9】複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、  
(a) 支持体上に形成されたカソード電極、及び、  
(b) カソード電極上に形成された電子放出部、から構成されており、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、該炭素系材料層の表面は、フッ素原子で終端されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 0】炭素系材料層の表面におけるフッ素原子での終端は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて行われていることを特徴とする請求項 4 9 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 1】炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 4 9 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 2】カソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 5 1 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 3】炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 4 9 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 4】複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、  
(a) 支持体上に形成されたカソード電極、  
(b) カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、及び、  
(c) 開口部の底部に位置するカソード電極の部分の上に形成された電子放出部、から構成されており、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、該炭素系材料層は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする冷

陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 5】カソード電極は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項 5 4 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 6】少なくともカソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 5 4 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 7】支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、

ゲート電極に設けられた開口部に連通した第 2 開口部が絶縁層に設けられていることを特徴とする請求項 5 4 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 8】複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、

(a) 支持体上に形成されたカソード電極、  
(b) カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、及び、  
(c) 開口部の底部に位置するカソード電極の部分の上に形成された電子放出部、から構成されており、

該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、該炭化フッ素系薄膜は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 5 9】炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 5 8 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 6 0】カソード電極は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項 5 9 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 6 1】少なくともカソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 5 9 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 6 2】支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、ゲート電極に設けられた開口部に連通した第 2 開口部が絶縁層に設けられていることを特徴とする請求項 5 8 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 6 3】炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 5 8 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 6 4】複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、

冷陰極電界電子放出素子は、

(a) 支持体上に形成されたカソード電極、

(b) カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、及び、

(c) 開口部の底部に位置するカソード電極の部分の上に形成された電子放出部、から構成されており、該電子放出部は炭素系材料層から成り、該炭素系材料層の表面は、フッ素原子で終端されていることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 65】炭素系材料層の表面におけるフッ素原子での終端は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて行われていることを特徴とする請求項 64 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 66】炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする請求項 64 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 67】カソード電極は、銅、銀又は金から構成されていることを特徴とする請求項 66 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 68】少なくともカソード電極と炭素系材料層との間には、選択成長領域が形成されていることを特徴とする請求項 66 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 69】支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、

ゲート電極に設けられた開口部に連通した第 2 開口部が絶縁層に設けられていることを特徴とする請求項 64 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 70】炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から成ることを特徴とする請求項 64 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置。

【請求項 71】導電体層上に、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層から成る電子放出部を形成する工程を具備することを特徴とする電子放出装置の製造方法。

【請求項 72】炭素系材料層を形成する前に、導電体層上に選択成長領域を形成する工程を更に具備することを特徴とする請求項 71 に記載の電子放出装置の製造方法。

【請求項 73】(A) 導電体層上に炭素系材料層を形成する工程と、

(B) 該炭素系材料層の表面に、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜を形成し、以て、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成る電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする電子放出装置の製造方法。

【請求項 74】前記 (A) において、導電体層上に炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 73 に記載の電子放出装置の製造方法。

【請求項 75】炭素系材料層を形成する前に、導電体層

上に選択成長領域を形成する工程を更に具備することを特徴とする請求項 74 に記載の電子放出装置の製造方法。

【請求項 76】前記工程 (A) において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものを導電体層上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 73 に記載の電子放出装置の製造方法。

【請求項 77】前記工程 (A) において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液を導電体層上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 73 に記載の電子放出装置の製造方法。

【請求項 78】(A) 導電体層上に炭素系材料層を形成する工程と、

(B) 該炭素系材料層の表面を、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて終端し、以て、表面がフッ素原子で終端された炭素系材料層から成る電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする電子放出装置の製造方法。

【請求項 79】前記工程 (A) において、導電体層上に炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 78 に記載の電子放出装置の製造方法。

【請求項 80】炭素系材料層を形成する前に、導電体層上に選択成長領域を形成する工程を更に具備することを特徴とする請求項 79 に記載の電子放出装置の製造方法。

【請求項 81】前記工程 (A) において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものを導電体層上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 78 に記載の電子放出装置の製造方法。

【請求項 82】前記工程 (A) において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液を導電体層上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 78 に記載の電子放出装置の製造方法。

【請求項 83】(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程、から成り、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、該電子放出部を形成する工程は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて該炭素系材料層を形成する工程から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 84】前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含

み、

前記工程 (B) において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 83 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 85】 (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極上に炭素系材料層を形成する工程と、

(C) 該炭素系材料層の表面にフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜を形成し、以て、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成る電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 86】 前記 (B) において、カソード電極上に炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 85 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 87】 前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程 (B) において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 86 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 88】 電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 85 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 89】 電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 85 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 90】 (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極上に炭素系材料層を形成する工程と、

(C) 該炭素系材料層の表面をフッ素含有炭化水素系ガスを用いて終端し、以て、表面がフッ素原子で終端された炭素系材料層から成る電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 91】 前記工程 (B) において、カソード電極上に炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 90 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 92】 前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程 (B) において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 91 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 93】 電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 90 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 94】 電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 90 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 95】 (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) 支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、

(C) 絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、

(D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第 2 開口部を絶縁層に形成し、第 2 開口部の底部にカソード電極を露出させる工程と、

(E) 第 2 開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する工程、から成り、  
該電子放出部は炭素系材料層から成り、  
該電子放出部を形成する工程は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて該炭素系材料層を形成する工程から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 96】 前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極の上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程 (B) において、支持体、選択成長領域及びカソード電極上に絶縁層を形成し、

前記工程 (D) において、ゲート電極に形成された開口部に連通する第 2 開口部を絶縁層に形成し、第 2 開口部の底部に選択成長領域を露出させ、

前記工程 (E) において、第 2 開口部の底部に露出した選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 95 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 97】 前記工程 (D) と工程 (E) の間において、第 2 開口部の底部に露出したカソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、



前記工程(E)において、第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項95に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項98】(A)支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B)支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、

(C)絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、

(D)ゲート電極に形成された開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部にカソード電極を露出させる工程と、

(E)第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する工程、から成り、

該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、該電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面にフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項99】電子放出部を形成する工程において、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項98に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項100】前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極の上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(B)において、支持体、選択成長領域及びカソード電極上に絶縁層を形成し、

前記工程(D)において、ゲート電極に形成された開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部に選択成長領域を露出させ、

前記工程(E)において、第2開口部の底部に露出した選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項99に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項101】前記工程(D)と工程(E)の間において、第2開口部の底部に露出したカソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(E)において、第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項99に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項102】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項98に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項103】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項98に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項104】(A)支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B)支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、

(C)絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、

(D)ゲート電極に形成された開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部にカソード電極を露出させる工程と、

(E)第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する工程、から成り、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、該電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面をフッ素含有炭化水素系ガスを用いて終端する工程を含むことを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項105】電子放出部を形成する工程において、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項104に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項106】前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極の上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(B)において、支持体、選択成長領域及びカソード電極上に絶縁層を形成し、

前記工程(D)において、ゲート電極に形成された開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部に選択成長領域を露出させ、

前記工程(E)において、第2開口部の底部に露出した選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項105に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項107】前記工程(D)と工程(E)の間において、第2開口部の底部に露出したカソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(E)において、第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項105に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項108】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層

を形成することを特徴とする請求項104に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項109】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項104に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項110】(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程と、

(C) 電子放出部の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、から成り、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、

該電子放出部を形成する工程は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて該炭素系材料層を形成する工程から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項111】前記工程(B)に引き続き、全面に絶縁層を形成し、

前記工程(C)に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部に炭素系材料層を露出させることを特徴とする請求項110に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項112】前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(B)において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項110に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項113】(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程と、

(C) 電子放出部の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、から成り、

該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、

該電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面にフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項114】前記工程(B)に引き続き、全面に絶縁層を形成し、

前記工程(C)に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部に炭素系材料層を露出させることを特徴とする請求項113に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項115】電子放出部を形成する工程において、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項113に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項116】前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(B)において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項115に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項117】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項113に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項118】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項113に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項119】(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程と、

(C) 電子放出部の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、から成り、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、

該電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面をフッ素含有炭化水素系ガスを用いて終端する工程を含むことを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項120】前記工程(B)に引き続き、全面に絶縁層を形成し、

前記工程(C)に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部に炭素系材料層を露出させることを特徴とする請求項119に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項121】電子放出部を形成する工程において、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項119に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項122】前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(B)において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項121に記載の冷陰極電

界電子放出素子の製造方法。

【請求項 1 2 3】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 1 1 9 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 1 2 4】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 1 1 9 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 1 2 5】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程、に基づき形成し、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、  
該電子放出部を形成する工程は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて該炭素系材料層を形成する工程から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 2 6】前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程 (B) において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 1 2 5 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 2 7】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極上に炭素系材料層を形成する工程と、

(C) 該炭素系材料層の表面にフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜を形成し、以て、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成る電子放出部を得る工程、に基づき形成することを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 2 8】前記 (B) において、カソード電極上

に炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 1 2 7 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 2 9】前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程 (B) において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 1 2 8 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 0】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 1 2 7 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 1】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 1 2 7 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 2】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) カソード電極上に炭素系材料層を形成する工程と、

(C) 該炭素系材料層の表面をフッ素含有炭化水素系ガスを用いて終端し、以て、表面がフッ素原子で終端された炭素系材料層から成る電子放出部を得る工程、に基づき形成することを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 3】前記工程 (B) において、カソード電極上に炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 1 3 2 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 4】前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程 (B) において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 1 3 3 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 5】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料

の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 1 3 2 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 6】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 1 3 2 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 7】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

- (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、
  - (B) 支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、
  - (C) 絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、
  - (D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第 2 開口部を絶縁層に形成し、第 2 開口部の底部にカソード電極を露出させる工程と、
  - (E) 第 2 開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する工程、に基づき形成し、
- 該電子放出部は炭素系材料層から成り、  
該電子放出部を形成する工程は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて該炭素系材料層を形成する工程から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 8】前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極の上に選択成長領域を形成する工程を含み、  
前記工程 (B) において、支持体、選択成長領域及びカソード電極上に絶縁層を形成し、  
前記工程 (D) において、ゲート電極に形成された開口部に連通する第 2 開口部を絶縁層に形成し、第 2 開口部の底部に選択成長領域を露出させ、  
前記工程 (E) において、第 2 開口部の底部に露出した選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 1 3 7 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 3 9】前記工程 (D) と工程 (E) の間において、第 2 開口部の底部に露出したカソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、  
前記工程 (E) において、第 2 開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 1 3 7 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 4 0】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

- (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、
  - (B) 支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、
  - (C) 絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、
  - (D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第 2 開口部を絶縁層に形成し、第 2 開口部の底部にカソード電極を露出させる工程と、
  - (E) 第 2 開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する工程、に基づき形成し、
- 該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、  
該電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面にフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 4 1】電子放出部を形成する工程において、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 1 4 0 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 4 2】前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極の上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程 (B) において、支持体、選択成長領域及びカソード電極上に絶縁層を形成し、  
前記工程 (D) において、ゲート電極に形成された開口部に連通する第 2 開口部を絶縁層に形成し、第 2 開口部の底部に選択成長領域を露出させ、  
前記工程 (E) において、第 2 開口部の底部に露出した選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 1 4 1 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 4 3】前記工程 (D) と工程 (E) の間において、第 2 開口部の底部に露出したカソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、  
前記工程 (E) において、第 2 開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 1 4 1 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 1 4 4】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層

を形成することを特徴とする請求項140に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項145】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項140に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項146】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

- (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、
- (B) 支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、
- (C) 絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、

(D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部にカソード電極を露出させる工程と、

(E) 第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する工程、に基づき形成し、該電子放出部は炭素系材料層から成り、該電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面をフッ素含有炭化水素系ガスを用いて終端する工程を含むことを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項147】電子放出部を形成する工程において、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項146に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項148】前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極の上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(B)において、支持体、選択成長領域及びカソード電極上に絶縁層を形成し、

前記工程(D)において、ゲート電極に形成された開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部に選択成長領域を露出させ、

前記工程(E)において、第2開口部の底部に露出した選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項147に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項149】前記工程(D)と工程(E)の間において、第2開口部の底部に露出したカソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(E)において、第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択

成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項147に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項150】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項146に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項151】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項146に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項152】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

- (A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、
- (B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程と、
- (C) 電子放出部の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、に基づき形成し、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、該電子放出部を形成する工程は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて該炭素系材料層を形成する工程から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項153】前記工程(B)に引き続き、全面に絶縁層を形成し、

前記工程(C)に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部に炭素系材料層を露出させることを特徴とする請求項152に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項154】前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程(B)において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項152に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項155】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、  
 (B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程と、  
 (C) 電子放出部の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、に基づき形成し、  
 該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、  
 該電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面にフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 156】前記工程 (B) に引き続き、全面に絶縁層を形成し、  
 前記工程 (C) に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第 2 開口部を絶縁層に形成し、第 2 開口部の底部に炭素系材料層を露出させることを特徴とする請求項 155 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 157】電子放出部を形成する工程において、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 155 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 158】前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、  
 前記工程 (B) において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 157 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 159】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 155 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 160】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 155 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 161】アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、

(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、  
 (B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程と、  
 (C) 電子放出部の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、に基づき形成し、

該電子放出部は炭素系材料層から成り、  
 該電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面をフッ素含有炭化水素系ガスを用いて終端する工程を含むことを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 162】前記工程 (B) に引き続き、全面に絶縁層を形成し、

前記工程 (C) に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第 2 開口部を絶縁層に形成し、第 2 開口部の底部に炭素系材料層を露出させることを特徴とする請求項 161 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 163】電子放出部を形成する工程において、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 161 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 164】前記工程 (A) と工程 (B) の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、

前記工程 (B) において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することを特徴とする請求項 163 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 165】電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 161 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項 166】電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することを特徴とする請求項 161 に記載の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素系材料層から電子を放出する電子放出装置及びその製造方法、炭素系材料層から成る電子放出部を有する冷陰極電界電子放出素子及びその製造方法、並びに、かかる冷陰極電界電子放出素子を備えた冷陰極電界電子放出表示装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】テレビジョン受像機や情報端末機器に用いられる表示装置の分野では、従来主流の陰極線管 (CRT) から、薄型化、軽量化、大画面化、高精細化の要求に応え得る平面型 (フラットパネル型) の表示装置への移行が検討されている。このような平面型の表示装置として、液晶表示装置 (LCD)、エレクトロルミネッ

センス表示装置（ELD）、プラズマ表示装置（PDP）、冷陰極電界電子放出表示装置（FED：フィールドエミッションディスプレイ）を例示することができる。このなかでも、液晶表示装置は情報端末機器用の表示装置として広く普及しているが、据置き型のテレビジョン受像機に適用するには、高輝度化や大型化に未だ課題を残している。これに対して、冷陰極電界電子放出表示装置は、熱的励起によらず、量子トンネル効果に基づき固体から真空中に電子を放出することが可能な冷陰極電界電子放出素子（以下、電界放出素子と呼ぶ場合がある）を利用しており、高輝度及び低消費電力の点から注目を集めている。

【0003】図20及び図21に、電界放出素子を利用した冷陰極電界電子放出表示装置（以下、表示装置と呼ぶ場合がある）の一例を示す。尚、図20は表示装置の模式的な一部端面図であり、図21はカソードパネルCPとアノードパネルAPを分解したときの模式的な部分的斜視図である。

【0004】図示した電界放出素子は、円錐形の電子放出部を有する、所謂スピント（Spindt）型電界放出素子と呼ばれるタイプの電界放出素子である。この電界放出素子は、支持体110上に形成されたカソード電極111と、支持体110及びカソード電極111上に形成された絶縁層112と、絶縁層112上に形成されたゲート電極113と、ゲート電極113及び絶縁層112に設けられた開口部114と、開口部114の底部に位置するカソード電極111上に形成された円錐形の電子放出部115から構成されている。一般に、カソード電極111とゲート電極113とは、これらの両電極の射影像が互いに直交する方向に各々ストライプ状に形成されており、これらの両電極の射影像が重複する領域（1画素分の領域に相当する。この領域を、以下、重複領域あるいは電子放出領域と呼ぶ）に、通常、複数の電界放出素子が設けられている。更に、かかる電子放出領域が、カソードパネルCPの有効領域（実際の表示部分として機能する領域）内に、通常、2次元マトリックス状に配列されている。

【0005】一方、アノードパネルAPは、基板30と、基板30上に形成され、所定のパターンを有する蛍光体層31（31R、31B、31G）と、その上に形成されたアノード電極33から構成されている。1画素は、カソードパネル側のカソード電極111とゲート電極113との重複領域に設けられた電界放出素子の一群と、これらの電界放出素子の一群に対面したアノードパネル側の蛍光体層31とによって構成されている。有効領域には、かかる画素が、例えば数十万～数百万個ものオーダーにて配列されている。尚、蛍光体層31と蛍光体層31との間の基板30上にはブラックマトリックス32が形成されている。

【0006】アノードパネルAPとカソードパネルCP

とを、電子放出領域と蛍光体層31とが対向するように配置し、周縁部において枠体34を介して接合することによって、表示装置を作製することができる。有効領域を包囲し、画素を選択するための周辺回路が形成された無効領域（図示した例では、カソードパネルCPの無効領域）には、真空排気用の貫通孔36が設けられており、この貫通孔36には真空排気後に封じ切られたチップ管37が接続されている。即ち、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とによって囲まれた空間は真空となっている。

【0007】カソード電極111には相対的な負電圧がカソード電極制御回路40から印加され、ゲート電極113には相対的な正電圧がゲート電極制御回路41から印加され、アノード電極33にはゲート電極113よりも更に高い正電圧がアノード電極制御回路42から印加される。かかる表示装置において表示を行う場合、例えば、カソード電極111にカソード電極制御回路40から走査信号を入力し、ゲート電極113にゲート電極制御回路41からビデオ信号を入力する。カソード電極111とゲート電極113との間に電圧を印加した際に生ずる電界により、量子トンネル効果に基づき電子放出部115から電子が放出され、この電子がアノード電極33に引き付けられ、蛍光体層31に衝突する。その結果、蛍光体層31が励起されて発光し、所望の画像を得ることができる。つまり、この表示装置の動作は、基本的に、ゲート電極113に印加される電圧、及びカソード電極111を通じて電子放出部115に印加される電圧によって制御される。

【0008】かかる表示装置の構成において、低い駆動電圧で大きな放出電子電流を得るためには、電子放出部の先端部を鋭く尖らせることが有効であり、この観点から、上述のスピント型電界放出素子の電子放出部115は優れた性能を有していると云える。しかしながら、円錐形の電子放出部115の形成には高度な加工技術を要し、場合によっては数千万個以上にも及ぶ電子放出部115を有効領域の全域に互って均一に形成することは、有効領域の面積が増大するにつれて困難となりつつある。

【0009】そこで、円錐形の電子放出部を使用せず、開口部の底面に露出した平面状の電子放出部を使用する、所謂平面型電界放出素子が提案されている。平面型電界放出素子における電子放出部は、カソード電極上に設けられており、平面状であっても高い放出電子電流を達成し得るように、カソード電極の構成材料よりも仕事関数が低い材料から構成されている。かかる材料として、近年、ダイヤモンド・ライク・カーボン（DLC）を始めとする各種の炭素系材料が提案されている。

【0010】即ち、例えば、第60回応用物理学会学術講演会講演予稿集p. 631、演題番号2p-H-6（1999年）には、石英基板上に電子ビーム蒸着法に



よって形成したチタン薄膜表面をダイヤモンドパウダーによりスクラッチ加工を施した後、チタン薄膜をパターンニングして中央部に数 $\mu$ mのギャップを設け、次いで、ノンドーパダイヤモンド薄膜をチタン薄膜上に成膜する平面構造型電子エミッターが開示されている。あるいは又、第60回応用物理学学会学術講演会講演予稿集p. 632, 演題番号2p-H-11(1999年)には、金属クロスラインを付けた石英ガラス上にカーボン・ナノチューブを形成する技術が開示されている。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】ダイヤモンド・ライク・カーボンを始めとする各種の炭素系材料を使用することによって、電子放出部から電子が放出され始める電圧(閾値電圧)を低下させることは可能である。しかしながら、カソード電極や表示装置を構成する各種の部材から放出されるガスあるいはガス状物質が電子放出部に付着、吸着する結果、電子放出部の特性が劣化することが、例えば、文献 MSR 2000 Spring Meeting, 予稿集 Q1.3/R1.3, pp 264 "SURFACE MODIFICATION OF Si FIELD EMITTER ARRAYS FOR VACUUM SEALING" から知られている。この文献においては、シリコン系電子放出部の表面に炭素薄膜を形成することで、ガスあるいはガス状物質が電子放出部に付着、吸着することを抑制できると報告されている。

【0012】しかしながら、この文献には、炭素系材料を用いた電子放出部におけるガスあるいはガス状物質の電子放出部への付着、吸着といった問題を解決するための手段は何ら提案されていない。

【0013】従って、本発明の目的は、例えば冷陰極電界電子放出表示装置を構成する各種の部材から放出されるガスあるいはガス状物質が電子放出部に付着、吸着することによって電子放出部の特性が劣化するといった問題を解決し得る電子放出装置、冷陰極電界電子放出素子、及び、これらの製造方法、並びに、かかる冷陰極電界電子放出素子を組み込んだ冷陰極電界電子放出表示装置及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る電子放出装置は、導電体層上に形成された電子放出部から構成され、該電子放出部は炭素系材料層から成り、該炭素系材料層は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする。

【0015】本発明の第1の態様に係る電子放出装置にあつては、導電体層の所望の領域に炭素系材料層を確実に形成し、不要部位に炭素系材料層を形成させないといった観点から、導電体層と炭素系材料層との間に選択成長領域が形成されていることが望ましい。

【0016】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る電子放出装置は、導電体層上に形成された

電子放出部から構成され、該電子放出部は、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、該炭化フッ素系薄膜は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする。

【0017】上記の目的を達成するための本発明の第3の態様に係る電子放出装置は、導電体層上に形成された電子放出部から構成され、該電子放出部は炭素系材料層から成り、該炭素系材料層の表面は、フッ素原子で終端(修飾)されていることを特徴とする。

【0018】本発明の第3の態様に係る電子放出装置にあつては、炭素系材料層の表面におけるフッ素原子での終端(修飾)は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて行われていることが好ましい。

【0019】本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る電子放出装置にあつては、炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されている構成とすることができる。尚、このような構成を、便宜上、本発明の第2Aの態様に係る電子放出装置、本発明の第3Aの態様に係る電子放出装置と呼ぶ。そして、この場合、導電体層の所望の領域に炭素系材料層を確実に形成し、不要部位に炭素系材料層を形成させないといった観点から、導電体層と炭素系材料層との間に選択成長領域が形成されていることが望ましい。

【0020】あるいは又、本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る電子放出装置にあつては、炭素系材料層はカーボン・ナノチューブ構造体から成る構成とすることができる。尚、このような構成を、便宜上、本発明の第2Bの態様に係る電子放出装置、本発明の第3Bの態様に係る電子放出装置と呼ぶ。

【0021】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様～第3の態様に係る冷陰極電界電子放出素子は、所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置を構成する冷陰極電界電子放出素子であり、(a)支持体上に形成されたカソード電極、及び、(b)カソード電極上に形成された電子放出部、から構成されている。

【0022】一方、上記の目的を達成するための本発明の第4の態様～第6の態様に係る冷陰極電界電子放出素子は、所謂3電極型の冷陰極電界電子放出表示装置を構成する冷陰極電界電子放出素子であり、(a)支持体上に形成されたカソード電極、(b)カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、及び、(c)開口部の底部に位置するカソード電極の部分の上に形成された電子放出部、から構成されている。

【0023】そして、本発明の第1の態様若しくは第4の態様に係る冷陰極電界電子放出素子にあつては、電子放出部は炭素系材料層から成り、炭素系材料層は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする。

【0024】また、本発明の第2の態様若しくは第5の

10

20

30

40

50



態様に係る冷陰極電界電子放出素子にあっては、電子放出部は、炭素系材料層、及び、炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、炭化フッ素系薄膜は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする。

【0025】更には、本発明の第3の態様若しくは第6の態様に係る冷陰極電界電子放出素子にあっては、電子放出部は炭素系材料層から成り、炭素系材料層の表面は、フッ素原子で終端（修飾）されていることを特徴とする。

【0026】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様～第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置は、所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置であり、複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、(a)支持体上に形成されたカソード電極、及び、(b)カソード電極上に形成された電子放出部、から構成されている。

【0027】また、上記の目的を達成するための本発明の第4の態様～第6の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置は、所謂3電極型の冷陰極電界電子放出表示装置であり、複数の画素から構成され、各画素は、冷陰極電界電子放出素子と、冷陰極電界電子放出素子に対向して基板上に設けられたアノード電極及び蛍光体層から構成され、冷陰極電界電子放出素子は、(a)支持体上に形成されたカソード電極、(b)カソード電極の上方に形成され、開口部を有するゲート電極、及び、(c)開口部の底部に位置するカソード電極の部分の上に形成された電子放出部、から構成されている。

【0028】そして、本発明の第1の態様若しくは第4の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置においては、電子放出部は炭素系材料層から成り、炭素系材料層は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする。

【0029】また、本発明の第2の態様若しくは第5の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置においては、電子放出部は、炭素系材料層、及び、炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、炭化フッ素系薄膜は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されていることを特徴とする。

【0030】更には、本発明の第3の態様若しくは第6の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置においては、電子放出部は炭素系材料層から成り、炭素系材料層の表面は、フッ素原子で終端（修飾）されていることを特徴とする。

【0031】本発明の第3の態様、第6の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、若しくは、本発明の第3の態様、第6の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置にあっては、炭素系材料層の表面におけるフッ素原子での終

端（修飾）は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて行われていることが好ましい。

【0032】本発明の第2の態様、第3の態様、第5の態様、第6の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、若しくは、本発明の第2の態様、第3の態様、第5の態様、第6の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置にあっては、炭素系材料層は、炭化水素系ガスを用いて形成されていることが好ましい。尚、このような構成を、便宜上、第2Aの態様、第3Aの態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出素子、本発明の第2Aの態様、第3Aの態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置と呼ぶ。

【0033】あるいは又、本発明の第2の態様、第3の態様、第5の態様、第6の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、若しくは、本発明の第2の態様、第3の態様、第5の態様、第6の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置にあっては、炭素系材料層は、カーボン・ナノチューブ構造体から構成されていることが好ましい。尚、このような構成を、便宜上、第2Bの態様、第3Bの態様、第5Bの態様、第6Bの態様に係る冷陰極電界電子放出素子、本発明の第2Bの態様、第3Bの態様、第5Bの態様、第6Bの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置と呼ぶ。

【0034】本発明の第1の態様、第2Aの態様、第3Aの態様、第4の態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出素子、若しくは、本発明の第1の態様、第2Aの態様、第3Aの態様、第4の態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置にあっては、カソード電極の所望の領域に炭素系材料層を確実に形成し、不要部位に炭素系材料層を形成させないといった観点から、カソード電極と炭素系材料層との間に選択成長領域が形成されていることが好ましい。

【0035】あるいは又、本発明の第4の態様～第6の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、あるいは、本発明の第4の態様～第6の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置にあっては、支持体及びカソード電極上には絶縁層が形成されており、ゲート電極に設けられた開口部（便宜上、第1開口部と呼ぶ場合がある）に連通した第2開口部が絶縁層に設けられている構成とすることが好ましいが、このような構成に限定されるものではなく、例えば、ゲート電極支持部材を介して、第1開口部を有するゲート電極を構成する金属層（例えば、金属製のシートや帯状材料）を電子放出部の上方に張架した構造としてもよい。

【0036】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る電子放出装置の製造方法は、導電体層上に、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層から成る電子放出部を形成する工程を具備することを特徴とする。

【0037】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る電子放出装置の製造方法は、(A) 導電体層上に炭素系材料層を形成する工程と、(B) 該炭素系材料層の表面に、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜を形成し、以て、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成る電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする。

【0038】上記の目的を達成するための本発明の第3の態様に係る電子放出装置の製造方法は、(A) 導電体層上に炭素系材料層を形成する工程と、(B) 該炭素系材料層の表面を、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて終端(修飾)し、以て、表面がフッ素原子で終端(修飾)された炭素系材料層から成る電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする。

【0039】本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る電子放出装置の製造方法にあつては、前記(A)において、導電体層上に炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することが好ましい。尚、このような構成を、便宜上、本発明の第2Aの態様に係る電子放出装置の製造方法、本発明の第3Aの態様に係る電子放出装置の製造方法と呼ぶ。

【0040】あるいは又、本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る電子放出装置の製造方法にあつては、前記工程(A)において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものを導電体層上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成することが好ましい。より具体的には、エポキシ系樹脂やアクリル系樹脂等の有機系バインダ材料や水ガラス等の無機系バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものを、導電体層の所望の領域に例えば塗布した後、溶媒の除去、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行えばよい。塗布方法として、スクリーン印刷法を例示することができる。

尚、このような構成を、便宜上、本発明の第2Bの態様に係る電子放出装置の製造方法、本発明の第3Bの態様に係る電子放出装置の製造方法と呼ぶ。

【0041】あるいは又、本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る電子放出装置の製造方法にあつては、前記工程(A)において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液を導電体層上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成することが好ましい。尚、このような構成を、便宜上、本発明の第2Cの態様に係る電子放出装置の製造方法、本発明の第3Cの態様に係る電子放出装置の製造方法と呼ぶ。

【0042】本発明の第1の態様、第2Aの態様、第3Aの態様に係る電子放出装置の製造方法においては、炭素系材料層を形成する前に、導電体層上に選択成長領域を形成する工程を更に具備することが、導電体層の所望

の領域に炭素系材料層を確実に形成し、炭素系材料層を不要部位に形成させないといった観点から好ましい。

【0043】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置を構成する冷陰極電界電子放出素子の製造方法であり、(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程、から成り、電子放出部は炭素系材料層から成り、電子放出部を形成する工程は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成する工程から成ることを特徴とする。

【0044】また、上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であり、アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であつて、冷陰極電界電子放出素子を、(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程、に基づき形成し、該電子放出部は炭素系材料層から成り、該電子放出部を形成する工程は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて該炭素系材料層を形成する工程から成ることを特徴とする。

【0045】本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法若しくは本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、前記工程

(B)において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することが、カソード電極の所望の領域に炭素系材料層を確実に形成し、炭素系材料層を不要部位に形成させないといった観点から好ましい。尚、このような構成を、便宜上、本発明の第1(1)の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第1(1)の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法と呼ぶ。

【0046】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置を構成する冷陰極電界電子放出素子の製造方法であり、(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) カソード電極上に炭素系材料層を形成する工程と、(C) 該炭素系材料層の表面にフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜を形成し、以て、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成る電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とす

る。

【0047】また、上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であり、アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、(A)支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B)カソード電極上に炭素系材料層を形成する工程と、(C)該炭素系材料層の表面にフッ素含有炭化水素系ガスをを用いて炭化フッ素系薄膜を形成し、以て、炭素系材料層、及び、該炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成る電子放出部を得る工程、に基づき形成することを特徴とする。

【0048】上記の目的を達成するための本発明の第3の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置を構成する冷陰極電界電子放出素子の製造方法であり、(A)支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B)カソード電極上に炭素系材料層を形成する工程と、(C)該炭素系材料層の表面をフッ素含有炭化水素系ガスをを用いて終端(修飾)し、以て、表面がフッ素原子で終端(修飾)された炭素系材料層から成る電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする。

【0049】また、上記の目的を達成するための本発明の第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であり、アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、(A)支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B)カソード電極上に炭素系材料層を形成する工程と、(C)該炭素系材料層の表面をフッ素含有炭化水素系ガスをを用いて終端(修飾)し、以て、表面がフッ素原子で終端(修飾)された炭素系材料層から成る電子放出部を得る工程、に基づき形成することを特徴とする。

【0050】本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法においては、あるいは又、本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、前記(B)において、カソード電極上に炭化水素系ガスをを用いて炭素系材料層を形成することが好ましい。尚、このような構成を、便宜上、本発明の第2Aの態様、第3Aの態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第2Aの態様、第3Aの態様に係る冷陰極電界

電子放出表示装置の製造方法と呼ぶ。そして、この場合、前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、前記工程(B)において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成することが、カソード電極の所望の領域に炭素系材料層を確実に形成し、炭素系材料層を不要部位に形成させないといった観点から好ましい。尚、このような構成を、便宜上、本発明の第2A(1)の態様、第3A(1)の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第2A(1)の態様、第3A(1)の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法と呼ぶ。

【0051】あるいは又、本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法においては、また、後述する本発明の第5の態様、第6の態様、第8の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法においては、あるいは又、本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、また、後述する本発明の第5の態様、第6の態様、第8の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、電子放出部を形成する工程において、バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極上に塗布した後、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行うことによって、炭素系材料層を形成する構成とすることもできる。より具体的には、エポキシ系樹脂やアクリル系樹脂等の有機系バインダ材料や水ガラス等の無機系バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものを、カソード電極の所望の領域に例えば塗布した後、溶媒の除去、バインダ材料の焼成あるいは硬化を行えばよい。塗布方法として、スクリーン印刷法を例示することができる。

【0052】尚、このような構成を、便宜上、本発明の第2Bの態様、第3Bの態様、第5Bの態様、第6Bの態様、第8Bの態様、第9Bの態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第2Bの態様、第3Bの態様、第5Bの態様、第6Bの態様、第8Bの態様、第9Bの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法と呼ぶ。

【0053】あるいは又、本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法においては、また、後述する本発明の第5の態様、第6の態様、第8の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法においては、あるいは又、本発明の第2の態様若しくは第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、また、後述する本発明の第5の態様、第6の態様、第8の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソー

ド電極上に塗布した後、金属化合物を焼成することによって、炭素系材料層を形成する構成とすることもできる。

【0054】尚、このような構成を、便宜上、本発明の第2Cの態様、第3Cの態様、第5Cの態様、第6Cの態様、第8Cの態様、第9Cの態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第2Cの態様、第3Cの態様、第5Cの態様、第6Cの態様、第8Cの態様、第9Cの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法と呼ぶ。

【0055】上記の目的を達成するための本発明の第4の態様～第6の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、所謂3電極型の冷陰極電界電子放出表示装置を構成する冷陰極電界電子放出素子の製造方法であり、

(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、

(B) 支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、(C) 絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、(D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部にカソード電極を露出させる工程と、(E) 第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する工程、から成る。

【0056】また、上記の目的を達成するための本発明の第4の態様～第6の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、所謂3電極型の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であり、アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) 支持体及びカソード電極上に絶縁層を形成する工程と、(C) 絶縁層上に開口部を有するゲート電極を形成する工程と、

(D) ゲート電極に形成された開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部にカソード電極を露出させる工程と、(E) 第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する工程、に基づき形成する。

【0057】更には、上記の目的を達成するための本発明の第7の態様～第9の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、所謂3電極型の冷陰極電界電子放出表示装置を構成する冷陰極電界電子放出素子の製造方法であり、(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程と、(C) 電子放出部の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、から成る。

【0058】また、上記の目的を達成するための本発明の第7の態様～第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、所謂3電極型の冷陰極電界電子放

出表示装置の製造方法であり、アノード電極及び蛍光体層が形成された基板と、冷陰極電界電子放出素子が形成された支持体とを、蛍光体層と冷陰極電界電子放出素子とが対向するように配置し、基板と支持体とを周縁部において接合する冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子を、(A) 支持体上にカソード電極を形成する工程と、(B) カソード電極上に電子放出部を形成する工程と、(C) 電子放出部の上方に、開口部を有するゲート電極を設ける工程、に基づき形成する。

【0059】そして、本発明の第4の態様、第7の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、あるいは又、本発明の第4の態様、第7の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、電子放出部は炭素系材料層から成り、電子放出部を形成する工程は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスをを用いて該炭素系材料層を形成する工程から成ることを特徴とする。

【0060】また、本発明の第5の態様、第8の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、あるいは又、本発明の第5の態様、第8の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、電子放出部は、炭素系材料層、及び、炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜から成り、電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面にフッ素含有炭化水素系ガスをを用いて炭化フッ素系薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0061】更には、本発明の第6の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、あるいは又、本発明の第6の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、電子放出部は炭素系材料層から成り、電子放出部を形成する工程は、形成された炭素系材料層の表面をフッ素含有炭化水素系ガスをを用いて終端(修飾)する工程を含むことを特徴とする。

【0062】尚、本発明の第3の態様に係る電子放出装置の製造方法、本発明の第3の態様、第6の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、あるいは又、本発明の第3の態様、第6の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法にあっては、炭素系材料層の表面におけるフッ素原子での終端(修飾)は、フッ素含有炭化水素系ガスをを用いて行われていることが好ましい。

【0063】本発明の第7の態様～第9の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、若しくは、本発明の第7の態様～第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、前記工程(B)に引き続き、全面に絶縁層を形成し、前記工程(C)に引き続き、ゲート電極に設けられた開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部に炭素系材料層

を露出させる構成とすることができる。

【0064】本発明の第5の態様、第6の態様、第8の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法においては、あるいは又、本発明の第5の態様、第6の態様、第8の態様、第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、電子放出部を形成する工程において、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成することが好ましい。尚、このような構成を、便宜上、本発明の第5Aの態様、第6Aの態様、第8Aの態様、第9Aの態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第5Aの態様、第6Aの態様、第8Aの態様、第9Aの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法と呼ぶ。

【0065】あるいは又、本発明の第4の態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法においては、あるいは又、本発明の第4の態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極の上に選択成長領域を形成する工程を含み、前記工程(B)において、支持体、選択成長領域及びカソード電極上に絶縁層を形成し、前記工程(D)において、ゲート電極に形成された開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成し、第2開口部の底部に選択成長領域を露出させ、前記工程(E)において、第2開口部の底部に露出した選択成長領域上に電子放出部を形成する構成とすることもできる。

【0066】尚、このような構成を、便宜上、本発明の第4(1)の態様、第5A(1)の態様、第6A(1)の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第4(1)の態様、第5A(1)の態様、第6A(1)の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法と呼ぶ。

【0067】あるいは又、本発明の第4の態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法においては、あるいは又、本発明の第4の態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、前記工程(D)と工程(E)の間において、第2開口部の底部に露出したカソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、前記工程(E)において、第2開口部の底部に露出したカソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成する構成とすることができる。

【0068】尚、このような構成を、便宜上、本発明の第4(2)の態様、第5A(2)の態様、第6A(2)の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第4(2)の態様、第5A(2)の態様、第6A(2)の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法と呼ぶ。

【0069】本発明の第7の態様、第8Aの態様、第9Aの態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法においては、あるいは又、本発明の第7の態様、第8Aの態様、第9Aの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、前記工程(A)と工程(B)の間において、カソード電極上に選択成長領域を形成する工程を含み、前記工程(B)において、カソード電極上に電子放出部を形成する代わりに、選択成長領域上に電子放出部を形成する構成とすることもできる。

【0070】尚、このような構成を、便宜上、本発明の第7(1)の態様、第8A(1)の態様、第9A(1)の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第7(1)の態様、第8A(1)の態様、第9A(1)の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法と呼ぶ。

【0071】本発明の各種態様を含む電子放出装置若しくはその製造方法、冷陰極電界電子放出素子若しくはその製造方法、冷陰極電界電子放出表示装置若しくはその製造方法(以下、これらを総称して、単に、本発明と呼ぶ場合がある)において、炭素系材料層を形成するための原料ガスである炭化水素系ガスとして、メタン( $\text{CH}_4$ )、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、ブタン( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )、エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、アセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )等の炭化水素系ガスやこれらの混合ガス、炭化水素系ガスと水素ガスとの混合ガスを挙げることができる。更には、メタノール、エタノール、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を気化したガス、またはこれらガスと水素の混合ガスを用いることもできる。また、放電を安定にさせるため及びプラズマ解離を促進するために、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)等の希ガスを導入してもよい。

【0072】また、フッ素含有炭化水素系ガスとして、パーフルオロカーボン類、具体的には、飽和フッ素含有炭化水素系ガスとして、 $\text{CF}_4$ ガス、 $\text{C}_2\text{F}_6$ ガス、 $\text{C}_3\text{F}_8$ ガスを挙げることができ、不飽和フッ素含有炭化水素系ガスとして、 $\text{C}_3\text{F}_4$ ガス、 $\text{C}_4\text{F}_8$ を挙げることができ、更には、水素及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いることもでき、具体的には、 $\text{CH}_3\text{F}$ ガス、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ を挙げることができる。尚、一般に、フッ素含有炭化水素系ガスを構成するフッ素成分の割合が高くなる程、フッ素含有炭化水素系ガスに基づく炭化フッ素系薄膜( $\text{CF}_x$ 薄膜)が堆積し難くなる。即ち、炭化フッ素系薄膜を形成する場合には、フッ素含有炭化水素系ガスを構成するフッ素成分の割合が低いフッ素含有炭化水素系ガスを使用することが好ましく、炭素系材料層の表面をフッ素原子で終端(修飾)する場合には、フッ素含有炭化水素系ガスを構成するフッ素成分の割合が高いフッ素含有炭化水素系ガスを使用することが好ましい。

【0073】本発明において、炭素系材料層を、グラフ

ライクカーボン薄膜、フラーレン薄膜、カーボン・ナノチューブ、あるいは、カーボン・ナノファイバーから構成することができる。炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成する場合の炭素系材料層の形成方法として、マイクロ波プラズマ法、トランス結合型プラズマ法、誘導結合型プラズマ法、電子サイクロトロン共鳴プラズマ法、RFプラズマ法、ヘリコン波プラズマCVD法、容量結合型プラズマCVD法等に基づくCVD法、平行平板型CVD装置を用いたCVD法を例示することができる。こうして形成された炭素系材料層の形態には、薄膜状や板状はもとより、炭素のウィスカー、カーボン・ナノチューブ、カーボン・ナノファイバーが包含され、具体的には、ナノクリスタルダイヤモンド、ナノクリスタルグラファイト、カーボン・ナノチューブ、カーボン・ナノファイバー、カーボンシートを挙げることができる。形成条件によっては、こうして形成された炭素系材料層は円錐状の形状を有している。

【0074】カーボン・ナノチューブ構造体として、具体的には、カーボン・ナノチューブ及び／又はカーボン・ナノファイバーを挙げることができる。より具体的には、カーボン・ナノチューブから電子放出部を構成してもよいし、カーボン・ナノファイバーから電子放出部を構成してもよいし、カーボン・ナノチューブとカーボン・ナノファイバーの混合物から電子放出部を構成してもよい。カーボン・ナノチューブやカーボン・ナノファイバーは、巨視的には、粉末状であってもよいし、薄膜状であってもよい。カーボン・ナノチューブやカーボン・ナノファイバーから構成されたカーボン・ナノチューブ構造体は、周知のアーク放電法やレーザアブレーション法といったPVD法、プラズマCVD法やレーザCVD法、熱CVD法、気相合成法、気相成長法といった各種のCVD法によって製造、形成することができる。

【0075】本発明の第2Cの態様、第3Cの態様に係る電子放出装置の製造方法、本発明の第2Cの態様、第3Cの態様、第5Cの態様、第6Cの態様、第8Cの態様、第9Cの態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第2Cの態様、第3Cの態様、第5Cの態様、第6Cの態様、第8Cの態様、第9Cの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、金属化合物に由来した金属原子を含むマトリックスにてカーボン・ナノチューブ構造体がカソード電極や導電体層の表面に固定される。マトリックスは、導電性を有する金属酸化物から成ることが好ましく、より具体的には、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム-錫、酸化亜鉛、酸化アンチモン、又は、酸化アンチモン-錫から構成することが好ましい。焼成後、各カーボン・ナノチューブ構造体の一部分がマトリックスに埋め込まれている状態を得ることもできるし、各カーボン・ナノチューブ構造体の全体がマトリックスに埋め込まれている状態を得ることもできる。マトリックスの体積抵抗率は、

$1 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ 乃至 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ であることが望ましい。

【0076】金属化合物溶液を構成する金属化合物として、例えば、有機金属化合物、有機酸金属化合物、又は、金属塩（例えば、塩化物、硝酸塩、酢酸塩）を挙げることができる。有機酸金属化合物溶液として、有機錫化合物、有機インジウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アンチモン化合物を酸（例えば、塩酸、硝酸、あるいは硫酸）に溶解し、これを有機溶剤（例えば、トルエン、酢酸ブチル、イソプロピルアルコール）で希釈したものを挙げることができる。また、有機金属化合物溶液として、有機錫化合物、有機インジウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アンチモン化合物を有機溶剤（例えば、トルエン、酢酸ブチル、イソプロピルアルコール）に溶解したものを例示することができる。溶液を100重量部としたとき、カーボン・ナノチューブ構造体が0.001~20重量部、金属化合物が0.1~10重量部、含まれた組成とすることが好ましい。溶液には、分散剤や界面活性剤が含まれていてもよい。また、マトリックスの厚さを増加させるといった観点から、金属化合物溶液に、例えばカーボンブラック等の添加物を添加してもよい。また、場合によっては、有機溶剤の代わりに水を溶媒として用いることもできる。

【0077】カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極や導電体層の上に塗布する方法として、スプレー法、スピニング法、ディッピング法、ダイコーター法、スクリーン印刷法を例示することができるが、中でもスプレー法を採用することが塗布の容易性といった観点から好ましい。

【0078】カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極や導電体層の上に塗布した後、金属化合物溶液を乾燥させて金属化合物層を形成し、次いで、カソード電極や導電体層の上の金属化合物層の不要部分を除去した後、金属化合物を焼成してもよいし、金属化合物を焼成した後、カソード電極や導電体層の上の不要部分を除去してもよいし、カソード電極や導電体層の所望の領域上のみ金属化合物溶液を塗布してもよい。

【0079】金属化合物の焼成温度は、例えば、金属塩が酸化されて導電性を有する金属酸化物となるような温度、あるいは又、有機金属化合物や有機酸金属化合物が分解して、有機金属化合物や有機酸金属化合物に由来した金属原子を含むマトリックス（例えば、導電性を有する金属酸化物）が形成できる温度であればよく、例えば、300°C以上とすることが好ましい。焼成温度の上限は、電子放出装置、電界放出素子あるいはカソードパネルの構成要素に熱的な損傷等が発生しない温度とすればよい。

【0080】本発明の第2Bの態様、第3Bの態様、第2Cの態様、第3Cの態様に係る電子放出装置の製造方

法、本発明の第 2 B の態様、第 3 B の態様、第 5 B の態様、第 6 B の態様、第 8 B の態様、第 9 B の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第 2 B の態様、第 3 B の態様、第 5 B の態様、第 6 B の態様、第 8 B の態様、第 9 B の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法、本発明の第 2 C の態様、第 3 C の態様、第 5 C の態様、第 6 C の態様、第 8 C の態様、第 9 C の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第 2 C の態様、第 3 C の態様、第 5 C の態様、第 6 C の態様、第 8 C の態様、第 9 C の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法にあっては、炭素系材料層の形成後、炭素系材料層の表面の一種の活性化処理（洗浄処理）を行うことが、電子放出部からの電子の放出効率の一層の向上といった観点から好ましい。このような処理として、水素ガス、アンモニアガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、ネオンガス、メタンガス、エチレンガス、アセチレンガス、窒素ガス等のガス雰囲気中でのプラズマ処理を挙げることができる。

【0081】選択成長領域が形成された本発明の第 1 の態様～第 3 の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第 1 の態様～第 6 の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、本発明の第 1 の態様～第 6 の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置において、選択成長領域は、導電体層あるいはカソード電極の表面に金属粒子が付着して成り、あるいは又、導電体層あるいはカソード電極の表面に金属薄膜又は有機金属化合物薄膜が形成されて成ることが好ましい。

【0082】選択成長領域が形成された本発明の第 4 の態様～第 6 の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、あるいは、選択成長領域が形成された本発明の第 4 の態様～第 6 の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置において、選択成長領域は、開口部の底部に位置するカソード電極の部分の上に形成されていればよく、開口部の底部に位置するカソード電極の部分から開口部の底部以外のカソード電極の部分の上に延在するように形成されていてもよい。また、選択成長領域は、開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面の全面に形成されていても、部分的に形成されていてもよい。

【0083】本発明の第 4 (2) の態様、第 5 A (2) の態様、第 6 A (2) の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、本発明の第 4 (2) の態様、第 5 A (2) の態様、第 6 A (2) の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法において、カソード電極の表面に選択成長領域を形成する工程（以下、選択成長領域形成工程と呼ぶ）は、第 2 開口部の底部の中央部にカソード電極の表面が露出したマスク層を形成した後（即ち、少なくとも第 2 開口部の側壁にマスク層を形成した後）、露出したカソード電極の表面を含むマスク層上に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成する工程から構成することができ

る。

【0084】かかるマスク層の形成は、例えば、レジスト材料層若しくはハードマスク材料層を全面に形成した後、リソグラフィ技術に基づき、第 2 開口部の底部の中央部に位置するレジスト材料層若しくはハードマスク材料層に孔部を形成する方法により行うことができる。第 2 開口部の底部に位置するカソード電極の一部分、第 2 開口部の側壁、第 1 開口部の側壁、絶縁層及びゲート電極がマスク層で被覆された状態で、第 2 開口部の底部の中央部に位置するカソード電極の表面に選択成長領域を形成するので、カソード電極とゲート電極とが、金属粒子や金属薄膜によって短絡することを確実に防止し得る。場合によっては、ゲート電極の上のみをマスク層で被覆してもよい。あるいは又、第 1 開口部の近傍のゲート電極の上のみをマスク層で被覆してもよいし、第 1 開口部の近傍のゲート電極上及び第 1 開口部と第 2 開口部の側壁をマスク層で被覆してもよく、これらの場合、ゲート電極を構成する導電材料によっては、ゲート電極上に炭素系材料層が形成されるが、かかる炭素系材料層が高強度の電界中に置かれなければ、かかる炭素系材料層から電子が放出されることはない。尚、選択成長領域上に炭素系材料層を形成する前にマスク層を除去することが好ましい。

【0085】選択成長領域形成工程は、選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分の上に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成する工程から成り、以て、カソード電極の部分の表面に金属粒子が付着して成る選択成長領域、若しくは、表面に金属薄膜又は有機金属化合物薄膜が形成されて成る選択成長領域を得ることが好ましい。

【0086】また、選択成長領域における炭素系材料層の選択成長を一層確実なものとするために、カソード電極の表面に、金属粒子を付着させ、若しくは、金属薄膜又は有機金属化合物薄膜を形成した後、金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物（所謂、自然酸化膜）を除去することが望ましい。金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物の除去を、例えば、水素ガス雰囲気におけるマイクロ波プラズマ法、トランス結合型プラズマ法、誘導結合型プラズマ法、電子サイクロトロン共鳴プラズマ法、RFプラズマ法等に基づくプラズマ還元処理、アルゴンガス雰囲気におけるスパッタ処理、若しくは、例えばフッ酸等の酸や塩基を用いた洗浄処理によって行うことが望ましい。金属粒子の表面若しくは金属薄膜又は有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物を除去する工程は、選択成長領域上に炭素系材料層を形成する工程の直前の工程において実行することが好ましい。尚、本発明の電子放出装置を作製する場合にも、選択成長領域を形成すべき導電体層の部分の上に、以上に説明した各種工程を適用することができる。選択成長領



域を形成すべき導電体層の部分、選択成長領域を形成すべきカソード電極の部分、以下、単に、導電体層部分、カソード電極部分と呼ぶ場合がある。

【0087】導電体層部分やカソード電極部分に金属粒子を付着させる方法として、例えば、選択成長領域を形成すべき導電体層やカソード電極の領域以外の領域を適切な材料（例えば、マスク層）で被覆した状態で、溶媒と金属粒子から成る層を導電体層部分やカソード電極部分の上に形成した後、溶媒を除去し、金属粒子を残す方法を挙げることができる。あるいは又、導電体層部分やカソード電極部分の上に金属粒子を付着させる工程として、例えば、選択成長領域を形成すべき導電体層やカソード電極の領域以外の領域を適切な材料（例えば、マスク層）で被覆した状態で、金属粒子を構成する金属原子を含む金属化合物粒子を導電体層やカソード電極の表面に付着させた後、金属化合物粒子を加熱することによって分解させ、以て、導電体層やカソード電極の部分の表面に金属粒子が付着して成る選択成長領域を得る方法を挙げることができる。この場合、具体的には、溶媒と金属化合物粒子から成る層を導電体層部分やカソード電極部分の上に形成した後、溶媒を除去し、金属化合物粒子を残す方法を例示することができる。金属化合物粒子は、金属粒子を構成する金属のハロゲン化物（例えば、ヨウ化物、塩化物、臭化物等）、酸化物、水酸化物及び有機金属から成る群から選択された少なくとも1種類の材料から構成されていることが好ましい。尚、これらの方法においては、適切な段階で、選択成長領域を形成すべき導電体層やカソード電極の領域以外の領域を被覆した材料（例えば、マスク層）を除去する。

【0088】導電体層部分やカソード電極部分の上に金属薄膜を形成する方法として、金属薄膜を構成する材料に依存するが、例えば、選択成長領域を形成すべき導電体層やカソード電極の領域以外の領域を適切な材料で被覆した状態で、電気メッキ法や無電解メッキ法といったメッキ法、MOCVD法を含む化学的気相成長法（CVD法、Chemical Vapor Deposition 法）、物理的気相成長法（PVD法、Physical Vapor Deposition 法）、有機金属化合物を熱分解する方法を挙げることができる。尚、物理的気相成長法として、（a）電子ビーム加熱法、抵抗加熱法、フラッシュ蒸着等の各種真空蒸着法、（b）プラズマ蒸着法、（c）2極スパッタリング法、直流スパッタリング法、直流マグネトロンスパッタリング法、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、バイアススパッタリング法等の各種スパッタリング法、（d）DC (direct current) 法、RF 法、多陰極法、活性化反応法、電界蒸着法、高周波イオンプレーティング法、反応性イオンプレーティング法等の各種イオンプレーティング法を挙げることができる。

【0089】選択成長領域を構成する金属粒子あるいは

金属薄膜は、モリブデン（Mo）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、コバルト（Co）、タングステン（W）、ジルコニウム（Zr）、タンタル（Ta）、鉄（Fe）、銅（Cu）、白金（Pt）、亜鉛（Zn）、カドミウム（Cd）、ゲルマニウム（Ge）、錫（Sn）、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、銀（Ag）、金（Au）、インジウム（In）及びタリウム（Tl）から成る群から選択された少なくとも1種類の金属から構成されていることが好ましい。

【0090】また、選択成長領域を構成する有機金属化合物薄膜は、亜鉛（Zn）、錫（Sn）、アルミニウム（Al）、鉛（Pb）、ニッケル（Ni）及びコバルト（Co）から成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されている形態とすることができ、更には、錯化合物から構成されていることが好ましい。ここで、錯化合物を構成する配位子として、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ジピバロイルメタネート、シクロペンタジエニルを例示することができる。尚、形成された有機金属化合物薄膜には、有機金属化合物の分解物が一部含まれていてもよい。

【0091】導電体層部分やカソード電極部分の上に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物溶液から成る層を導電体層部分やカソード電極部分の上に成膜する工程から構成することができ、あるいは又、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物を導電体層部分やカソード電極部分の上に堆積させる工程から構成することができる。これらの場合、選択成長領域を構成する有機金属化合物薄膜は、亜鉛（Zn）、錫（Sn）、アルミニウム（Al）、鉛（Pb）、ニッケル（Ni）及びコバルト（Co）から成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されていることが好ましく、更には、錯化合物から構成されていることが一層好ましい。ここで、錯化合物を構成する配位子として、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ジピバロイルメタネート、シクロペンタジエニルを例示することができる。尚、形成された有機金属化合物薄膜には、有機金属化合物の分解物が一部含まれていてもよい。

【0092】本発明の第4の態様～第9の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、あるいは、本発明の第4の態様～第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法において、絶縁層上に第1開口部を有するゲート電極を形成する方法として、絶縁層上にゲート電極を構成するための導電材料層を形成した後、導電材料層上にパターニングされた第1のマスク材料層を形成し、かかる第1のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングすることによって導電材料層をパターニングした後、第1のマスク材料層を除去し、次いで、導電材料層及び絶縁層上にパターニン



グされた第2のマスク材料層を形成し、かかる第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングして第1開口部を形成する方法を例示することができる。あるいは又、例えば、スクリーン印刷法によって第1開口部を有するゲート電極を直接形成する方法を例示することができる。これらの場合、ゲート電極に形成された第1開口部に連通する第2開口部を絶縁層に形成する方法は、かかる第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて絶縁層をエッチングする方法としてもよいし、ゲート電極に形成された第1開口部をエッチング用マスクとして用いて絶縁層をエッチングする方法としてもよい。尚、第1開口部と第2開口部とは、一対一の対応関係にある。即ち、1つの第1開口部に対応して1つの第2開口部が形成されている。

【0093】あるいは又、本発明の第7の態様～第9の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、あるいは、本発明の第7の態様～第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法において、炭素系材料層の上方に開口部を有するゲート電極を設ける工程あるいは選択成長領域の上方に開口部を有するゲート電極を設ける工程は、支持体上に絶縁材料から成る帯状のゲート電極支持部材を形成し、ゲート電極を複数の開口部が形成された帯状あるいはシート状の金属層から構成し、かかるゲート電極支持部材の頂面に接するように、炭素系材料層の上方あるいは選択成長領域の上方に金属層を張架してもよい。

【0094】冷陰極電界電子放出表示装置を所謂3電極型とする場合、カソード電極の外形形状をストライプ状とし、ゲート電極の外形形状もストライプ状とする。ストライプ状のカソード電極とストライプ状のゲート電極の延びる方向は異なっている。ストライプ状のカソード電極の射影像とストライプ状のゲート電極の射影像は、互いに直交することが好ましい。尚、これらの両電極の射影像が重複する領域（1画素分の領域に相当し、カソード電極とゲート電極とが重複する電子放出領域である）に、1又は複数の選択成長領域が位置する。更に、かかる電子放出領域が、カソードパネルの有効領域（実際の表示部分として機能する領域）内に、通常、2次元マトリックス状に配列されている。

【0095】冷陰極電界電子放出表示装置を所謂2電極型とする場合、カソード電極の外形形状をストライプ状とし、アノード電極の外形形状もストライプ状とする。あるいは又、カソード電極の外形形状を1画素に相当する形状とし、アノード電極を有効領域を覆う1枚のシート形状とすることもできる。

【0096】第1開口部や第2開口部の平面形状（カソード電極と平行な仮想平面でこれらの開口部を切断したときの形状）は、円形、楕円形、矩形、多角形、丸みを帯びた矩形、丸みを帯びた多角形等、任意の形状とすることができる。第1開口部の形成は、上述したように、

例えば、等方性エッチング、異方性エッチングと等方性エッチングの組合せによって行うことができ、あるいは又、ゲート電極の形成方法に依っては、第1開口部を直接形成することもできる。第2開口部の形成も、例えば、等方性エッチング、異方性エッチングと等方性エッチングの組合せによって行うことができる。

【0097】炭素系材料層は、第2開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面に形成されていればよく、第2開口部の底部に位置するカソード電極の部分から第2開口部の底部以外のカソード電極の部分の表面に延在するように形成されていてもよい。また、炭素系材料層は、第2開口部の底部に位置するカソード電極の部分の表面の全面に形成されていても、部分的に形成されていてもよい。

【0098】本発明において、導電体層やカソード電極の構造としては、導電材料層の1層構成とすることもできるし、下層導電材料層、下層導電材料層上に形成された抵抗体層、抵抗体層上に形成された上層導電材料層の3層構成とすることもできる。後者の場合、上層導電材料層の表面に選択成長領域を形成する。このように、抵抗体層を設けることによって、電子放出部の電子放出特性の均一化を図ることができる。抵抗体層を構成する材料として、シリコンカーバイド（SiC）やSiCNといったカーボン系材料、SiN、アモルファスシリコン等の半導体材料、酸化ルテニウム（RuO<sub>2</sub>）、酸化タantal、窒化タantal等の高融点金属酸化物を例示することができる。抵抗体層の形成方法として、スパッタリング法や、CVD法やスクリーン印刷法を例示することができる。抵抗値は、概ね $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7 \Omega$ 、好ましくは数M $\Omega$ とすればよい。

【0099】冷陰極電界電子放出表示装置を所謂3電極型とする場合、ゲート電極及び絶縁層上には更に第2絶縁層が設けられ、第2絶縁層上に収束電極が設けられていてもよい。あるいは又、ゲート電極の上方に収束電極を設けてもよい。ここで、収束電極とは、開口部から放出されアノード電極へ向かう放出電子の軌道を収束させ、以て、輝度の向上や隣接画素間の光学的クロストークの防止を可能とするための電極である。アノード電極とカソード電極との間の電位差が数キロボルトのオーダーであって、アノード電極とカソード電極との間の距離が比較的長い、所謂高電圧タイプの冷陰極電界電子放出表示装置において、収束電極は特に有効である。収束電極には、収束電極制御回路から相対的な負電圧が印加される。収束電極は、必ずしも各冷陰極電界電子放出素子毎に設けられている必要はなく、例えば、冷陰極電界電子放出素子の所定の配列方向に沿って延在させることにより、複数の冷陰極電界電子放出素子に共通の収束効果を及ぼすこともできる。

【0100】本発明の第1の態様～第9の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法において、基板と

支持体とを周縁部において接合する場合、接合は接着層を用いて行ってもよいし、あるいはガラスやセラミック等の絶縁性剛性材料から成る枠体と接着層とを併用して行ってもよい。枠体と接着層とを併用する場合には、枠体の高さを適宜選択することにより、接着層のみを使用する場合に比べ、基板と支持体との間の対向距離をより長く設定することが可能である。尚、接着層の構成材料としては、フリットガラスが一般的であるが、融点が120〜400°C程度の所謂低融点金属材料を用いてもよい。かかる低融点金属材料としては、In（インジウム：融点157°C）；インジウム-金系の低融点合金；Sn<sub>80</sub>Ag<sub>20</sub>（融点220〜370°C）、Sn<sub>95</sub>Cu<sub>5</sub>（融点227〜370°C）等の錫（Sn）系高温はんだ；Pb<sub>97.5</sub>Ag<sub>2.5</sub>（融点304°C）、Pb<sub>94.5</sub>Ag<sub>5.5</sub>（融点304〜365°C）、Pb<sub>97.5</sub>Ag<sub>1.5</sub>Sn<sub>1.0</sub>（融点309°C）等の鉛（Pb）系高温はんだ；Zn<sub>95</sub>Al<sub>5</sub>（融点380°C）等の亜鉛（Zn）系高温はんだ；Sn<sub>5</sub>Pb<sub>95</sub>（融点300〜314°C）、Sn<sub>2</sub>Pb<sub>98</sub>（融点316〜322°C）等の錫-鉛系標準はんだ；Au<sub>88</sub>Ga<sub>12</sub>（融点381°C）等のろう材（以上の添字は全て原子%を表す）を例示することができる。

【0101】基板と支持体と枠体の三者を接合する場合、三者同時接合を行ってもよいし、あるいは、第1段階で基板又は支持体のいずれか一方と枠体とを先に接合し、第2段階で基板又は支持体の他方と枠体とを接合してもよい。三者同時接合や第2段階における接合を高真空雰囲気中で行えば、基板と支持体と枠体と接着層とにより囲まれた空間は、接合と同時に真空となる。あるいは、三者の接合終了後、基板と支持体と枠体と接着層とによって囲まれた空間を排気し、真空とすることもできる。接合後に排気を行う場合、接合時の雰囲気中の圧力は常圧/減圧のいずれであってもよく、また、雰囲気を構成する気体は、大気であっても、あるいは窒素ガスや周期律表0族に属するガス（例えばArガス）を含む不活性ガスであってもよい。

【0102】接合後に排気を行う場合、排気は、基板及び/又は支持体に予め接続されたチップ管を通じて行うことができる。チップ管は、典型的にはガラス管を用いて構成され、基板及び/又は支持体の無効領域（即ち、表示部分として機能する有効領域以外の領域）に設けられた貫通孔の周囲に、フリットガラス又は上述の低融点金属材料を用いて接合され、空間が所定の真空度に達した後、熱融着によって封じ切られる。尚、封じ切りを行う前に、冷陰極電界電子放出表示装置全体を一旦加熱してから降温させると、空間に残留ガスを放出させることができ、この残留ガスを排気により空間外へ除去することができるので好適である。

【0103】カソードパネルを構成する支持体は、少なくとも表面が絶縁性部材より構成されていればよく、ガ

ラス基板、表面に絶縁膜が形成されたガラス基板、石英基板、表面に絶縁膜が形成された石英基板、表面に絶縁膜が形成された半導体基板を挙げることができるが、製造コスト低減の観点からは、ガラス基板、あるいは、表面に絶縁膜が形成されたガラス基板を用いることが好ましい。ガラス基板として、高歪点ガラス、ソーダガラス（Na<sub>2</sub>O・CaO・SiO<sub>2</sub>）、硼珪酸ガラス（Na<sub>2</sub>O・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>）、フォスフェライト（2MgO・SiO<sub>2</sub>）、鉛ガラス（Na<sub>2</sub>O・PbO・SiO<sub>2</sub>）を例示することができる。アノードパネルを構成する基板も、支持体と同様に構成することができる。本発明の電子放出装置においても、導電体層を支持体上に形成する必要があるが、かかる支持体は絶縁材料あるいは上述のカソードパネルを構成する支持体から構成すればよい。

【0104】本発明の第1の態様、第2Aの態様、第3Aの態様に係る電子放出装置、本発明の第1の態様、第2Aの態様、第3Aの態様、第4の態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出素子、並びに、本発明の第1の態様、第2Aの態様、第3Aの態様、第4の態様、第5Aの態様、第6Aの態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置、あるいは、これらの製造方法においては、また、第7の態様、第8Aの態様、第9Aの態様に係る冷陰極電界電子放出素子若しくは冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、導電体層あるいはカソード電極を、銅（Cu）、銀（Ag）又は金（Au）から構成することが、導電体層あるいはカソード電極の低抵抗化といった観点、選択成長領域を設けることなく炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を確実に形成するといった観点から好ましい。

【0105】選択成長領域を設ける場合、あるいは又、炭素系材料層をカーボン・ナノチューブ構造体から構成する場合、導電体層やカソード電極を構成する材料として、タングステン（W）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、モリブデン（Mo）、クロム（Cr）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、金（Au）、銀（Ag）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、ジルコニウム（Zr）等の金属；これらの金属元素を含む合金あるいは化合物（例えばTiN等の窒化物や、WSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub>、TaSi<sub>2</sub>等のシリサイド）；シリコン（Si）等の半導体；ダイヤモンド等の炭素薄膜；ITO（インジウム・錫酸化物）を例示することができる。カソード電極の厚さは、おおよそ0.05〜0.5μm、好ましくは0.1〜0.3μmの範囲とすることが望ましいが、かかる範囲に限定するものではない。

【0106】ゲート電極を構成する導電性材料として、タングステン（W）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、モリブデン（Mo）、クロム（Cr）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、金（A

u)、銀(Ag)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ジルコニウム(Zr)、鉄(Fe)、白金(Pt)及び亜鉛(Zn)から成る群から選択された少なくとも1種類の金属;これらの金属元素を含む合金あるいは化合物(例えばTiN等の窒化物や、 $WSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 $TaSi_2$ 等のシリサイド);あるいはシリコン(Si)等の半導体;ITO(インジウム錫酸化物)、酸化インジウム、酸化亜鉛等の導電性金属酸化物を例示することができる。

【0107】カソード電極やゲート電極の形成方法として、例えば、電子ビーム蒸着法や熱フィラメント蒸着法といった蒸着法、スパッタリング法、CVD法やイオンプレーティング法とエッチング法との組合せ、スクリーン印刷法、メッキ法、リフトオフ法等を挙げることができる。スクリーン印刷法やメッキ法によれば、直接、例えばストライプ状のカソード電極やゲート電極を形成することが可能である。

【0108】絶縁層や第2絶縁層の構成材料として、 $SiO_2$ 、BPSG、PSG、BSG、AsSG、PbSG、 $SiON$ 、SOG(スピノングラス)、低融点ガラス、ガラスペーストといった $SiO_2$ 系材料、 $SiN$ 、ポリイミド等の絶縁性樹脂を、単独あるいは適宜組み合わせ使用することができる。絶縁層や第2絶縁層の形成には、CVD法、塗布法、スパッタリング法、スクリーン印刷法等の公知のプロセスが利用できる。

【0109】アノード電極の構成材料は、冷陰極電界電子放出表示装置の構成によって選択すればよい。即ち、冷陰極電界電子放出表示装置が透過型(基板が表示部分に相当する)であって、且つ、基板上にアノード電極と蛍光体層がこの順に積層されている場合には、アノード電極が形成される基板は元より、アノード電極自身も透明である必要があり、ITO(インジウム錫酸化物)等の透明導電材料を用いる。一方、冷陰極電界電子放出表示装置が反射型(支持体が表示部分に相当する)である場合、及び、透過型であっても基板上に蛍光体層とアノード電極とがこの順に積層されている(アノード電極はメタルバック膜を兼ねている)場合には、ITOの他、カソード電極やゲート電極や収束電極に関連して上述した材料を適宜選択して用いることができるが、より好ましくは、アルミニウム(Al)あるいはクロム(Cr)を用いることが望ましい。アルミニウム(Al)あるいはクロム(Cr)からアノード電極を構成する場合、アノード電極の厚さとして、具体的には、 $3 \times 10^{-8} \text{ m}$ (30nm)乃至 $1.5 \times 10^{-7} \text{ m}$ (150nm)、好ましくは $5 \times 10^{-8} \text{ m}$ (50nm)乃至 $1 \times 10^{-7} \text{ m}$ (100nm)を例示することができる。アノード電極は、蒸着法やスパッタリング法にて形成することができる。

【0110】蛍光体層を構成する蛍光体として、高速電子励起用蛍光体や低速電子励起用蛍光体を用いることが

できる。冷陰極電界電子放出表示装置が単色表示装置である場合、蛍光体層は特にパターンニングされていなくともよい。また、冷陰極電界電子放出表示装置がカラー表示装置である場合、ストライプ状又はドット状にパターンニングされた赤(R)、緑(G)、青(B)の三原色に対応する蛍光体層を交互に配置することが好ましい。尚、パターンニングされた蛍光体層間の隙間は、表示画面のコントラスト向上を目的としたブラックマトリックスで埋め込まれていてもよい。

【0111】アノード電極と蛍光体層の構成例として、(1)基板上に、アノード電極を形成し、アノード電極の上に蛍光体層を形成する構成、(2)基板上に、蛍光体層を形成し、蛍光体層上にアノード電極を形成する構成、を挙げることができる。尚、(1)の構成において、蛍光体層の上に、所謂メタルバック膜を形成してもよい。また、(2)の構成において、アノード電極の上にメタルバック膜を形成してもよい。

【0112】アノードパネルには、更に、蛍光体層から反跳した電子、あるいは、蛍光体層から放出された二次電子が他の蛍光体層に入射し、所謂光学的クロストーク(色濁り)が発生することを防止するための、あるいは又、蛍光体層から反跳した電子、あるいは、蛍光体層から放出された二次電子が隔壁を越えて他の蛍光体層に向かって侵入したとき、これらの電子が他の蛍光体層と衝突することを防止するための、隔壁が、複数、設けられていることが好ましい。

【0113】隔壁の平面形状としては、格子形状(井桁形状)、即ち、1画素に相当する、例えば平面形状が略矩形(ドット状)の蛍光体層の四方を取り囲む形状を挙げることができ、あるいは、略矩形あるいはストライプ状の蛍光体層の対向する二辺と平行に延びる帯状形状あるいはストライプ形状を挙げることができる。隔壁を格子形状とする場合、1つの蛍光体層の領域の四方を連続的に取り囲む形状としてもよいし、不連続に取り囲む形状としてもよい。隔壁を帯状形状あるいはストライプ形状とする場合、連続した形状としてもよいし、不連続な形状としてもよい。隔壁を形成した後、隔壁を研磨し、隔壁の頂面の平坦化を図ってもよい。

【0114】蛍光体層からの光を吸収するブラックマトリックスが蛍光体層と蛍光体層との間であって隔壁と基板との間に形成されていることが、表示画像のコントラスト向上といった観点から好ましい。ブラックマトリックスを構成する材料として、蛍光体層からの光を99%以上吸収する材料を選択することが好ましい。このような材料として、カーボン、金属薄膜(例えば、クロム、ニッケル、アルミニウム、モリブデン等、あるいは、これらの合金)、金属酸化物(例えば、酸化クロム)、金属窒化物(例えば、窒化クロム)、耐熱性有機樹脂、ガラスペースト、黒色顔料や銀等の導電性粒子を含有するガラスペースト等の材料を挙げることができ、具体的に

は、感光性ポリイミド樹脂、酸化クロムや、酸化クロム／クロム積層膜を例示することができる。尚、酸化クロム／クロム積層膜においては、クロム膜が基板と接する。

【0115】本発明の電子放出装置は、冷陰極電界電子放出素子の電子放出部に適用することができるだけでなく、陰極線管に組み込まれる電子銃における電子線源に例示される各種電子線源、蛍光表示管に組み込むことができる。

【0116】本発明の第1の態様～第3の態様に係る電子放出装置、本発明の第1の態様～第3の態様に係る冷陰極電界電子放出素子、あるいは、本発明の第1の態様～第3の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置において、炭素系材料層から電子を放出させるためには、炭素系材料層が適切な電界（例えば、 $10^7$ ボルト／m程度の強度を有する電界）中に置かれた状態とすればよい。本発明の第4の態様～第6の態様に係る冷陰極電界電子放出素子あるいは冷陰極電界電子放出表示装置においては、カソード電極及びゲート電極に電圧を印加することによって形成された電界（例えば、 $10^7$ ボルト／m程度の強度を有する電界）に基づき、炭素系材料層から成る電子放出部から電子が放出される。そして、これらの電子を蛍光体層に衝突させることによって画像を得ることができる。

【0117】本発明において、炭素系材料層は、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成され、あるいは又、炭素系材料層の表面には炭化フッ素系薄膜が形成され、あるいは又、炭素系材料層の表面はフッ素原子で終端（修飾）されているので、電子放出部は一種の撥水性を発現し、カソード電極や冷陰極電界電子放出表示装置を構成する各種の部材から放出されるガスあるいはガス状物質、特に、水分が、電子放出部（具体的には、炭素系材料層）に付着、吸着することを抑制できる結果、電子放出部の特性が劣化することを防止できる。しかも、電子放出部が炭素系材料層から構成されているので、高い電子放出効率を有する冷陰極電界電子放出素子を得ることができる。

【0118】また、本発明において、選択成長領域上に炭素系材料層から成る電子放出部を形成すれば、選択成長領域の表面での一種の触媒反応が期待でき、炭素系材料層の初期成長段階における核生成が円滑に進行し、この核生成が以降の炭素系材料層の成長を促進し、導電体層やカソード電極の所望の部位に炭素系材料層から成る電子放出部を設けることができる。しかも、炭素系材料層を所望の形状にするための炭素系材料層のパターニングを行う必要が無い。更には、開口部の底部に位置し、一種の触媒としての機能を有する材料から構成されたカソード電極の部分の上に炭素系材料層から成る電子放出部を形成すれば、炭素系材料層を所望の形状にするための炭素系材料層のパターニングを行う必要が無い。ま

た、カーボン・ナノチューブ構造体から電子放出部を構成すれば、容易に電子放出部を形成することができる。

#### 【0119】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、発明の実施の形態（以下、実施の形態と略称する）に基づき本発明を説明する。

【0120】（実施の形態1）実施の形態1は、本発明の第1の態様に係る電子放出装置及びその製造方法、本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子（以下、電界放出素子と略称する）、第1の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置（以下、表示装置と略称する）、第1の態様（より具体的には、第1（1）の態様）に係る電界放出素子の製造方法、並びに、第1の態様（より具体的には、第1（1）の態様）に係る表示装置の製造方法に関する。尚、実施の形態1～実施の形態4における表示装置は、所謂2電極型の表示装置である。

【0121】実施の形態1の表示装置の模式的な一部断面図を図1に示し、1つの電界放出素子あるいは電子放出装置の模式的な斜視図を図2に示し、1つの電界放出素子あるいは電子放出装置の模式的な一部断面図を図3の（D）に示す。

【0122】実施の形態1の電子放出装置あるいは電界放出素子は、選択成長領域20が表面に形成されたカソード電極（導電体層）11、及び、選択成長領域20上に形成された炭素系材料層23から成る電子放出部15から構成されている。ここで、選択成長領域20は、カソード電極（導電体層）11の表面に付着した金属粒子21から構成されている。また、炭素系材料層23は、炭化水素系ガス（具体的には、 $\text{CH}_4$ ）及びフッ素含有炭化水素系ガス（具体的には、 $\text{CF}_4$ ）を用いて形成されている。

【0123】実施の形態1の表示装置は、上述のような電子放出装置あるいは電界放出素子がある有効領域に2次元マトリックス状に多数形成されたカソードパネルCPと、アノードパネルAPから構成されており、複数の画素を有する。カソードパネルCPとアノードパネルAPとは、それらの周縁部において、枠体34を介して接合されている。更には、カソードパネルCPの有効領域には、真空排気用の貫通孔（図示せず）が設けられており、この貫通孔には、真空排気後に封じ切られるチップ管（図示せず）が接続されている。枠体34は、セラミックス又はガラスから成り、高さは、例えば1.0mmである。場合によっては、枠体34の代わりに接着層のみを用いることもできる。

【0124】アノードパネルAPは、基板30と、基板30上に形成され、所定のパターンに従って形成された蛍光体層31と、有効領域の全面を覆う1枚のシート状の例えばアルミニウム薄膜から成るアノード電極33から構成されている。蛍光体層31と蛍光体層31との間

の基板30上には、ブラックマトリックス32が形成されている。尚、ブラックマトリックス32を省略することもできる。また、単色表示装置を想定した場合、蛍光体層31は必ずしも所定のパターンに従って設けられる必要はない。更には、ITO等の透明導電膜から成るアノード電極を基板30と蛍光体層31との間に設けてもよく、あるいは、基板30上に設けられた透明導電膜から成るアノード電極33と、アノード電極33上に形成された蛍光体層31及びブラックマトリックス32と、  
10 蛍光体層31及びブラックマトリックス32の上に形成されたアルミニウムから成り、アノード電極33と電気的に接続された光反射導電膜から構成することもできる。

【0125】1画素は、矩形形状のカソード電極11と、その上に形成された電子放出部15と、電子放出装置あるいは電界放出素子に対面するようにアノードパネルAPの有効領域に配列された蛍光体層31とによって構成されている。有効領域には、かかる画素が、例えば数十万～数百万個ものオーダーにて配列されている。

【0126】また、カソードパネルCPとアノードパネルAPとの間には、両パネル間の距離を一定に維持するための補助的手段として、有効領域内に等間隔にスペーサ35が配置されている。尚、スペーサ35の形状は、円柱形に限らず、例えば球状でもよいし、ストライプ状の隔壁(リブ)であってもよい。また、スペーサ35は、必ずしも全てのアノード電極/カソード電極の重複領域の四隅に配置されている必要はなく、より疎に配置されていてもよいし、配置が不規則であってもよい。

【0127】この表示装置においては、1画素単位で、カソード電極11に印加する電圧の制御を行う。カソード電極11の平面形状は、図2に模式的に示すように、略矩形であり、各カソード電極11は、配線11A、及び、例えばTFTやトランジスタから成るスイッチング素子(図示せず)を介してカソード電極制御回路40Aに接続されている。また、アノード電極33はアノード電極制御回路42に接続されている。各カソード電極11に閾値電圧以上の電圧が印加されると、アノード電極33によって形成される電界に基づき、量子トンネル効果に基づき電子放出部15から電子が放出され、この電子がアノード電極33に引き付けられ、蛍光体層31に衝突する。輝度は、カソード電極11に印加される電圧によって制御される。

【0128】以下、実施の形態1における電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の製造方法を、図3の(A)～(D)及び図4の(A)～(D)を参照して説明する。尚、実施の形態1において、選択成長領域20を構成する材料としてニッケル(Ni)を用いた。また、図3の(A)～(D)においては、図面の簡素化のために、カソード電極(導電体層)11に1つの電子放

[表1]

出部(電子放出装置)あるいはその構成要素のみを図示する。

【0129】[工程-100] 先ず、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及び反応性イオンエッチング法(RIE法)に基づき導電材料層をパターンニングすることによって、矩形形状のカソード電極(導電体層)11を支持体10上に形成する(図3の(A)参照)。同時に、カソード電極(導電体層)11に接続された配線11A(図2参照)を支持体10上に形成する。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約0.2 $\mu$ mのアルミニウム(A1)層から成る。

【0130】[工程-110] 次に、カソード電極(導電体層)11の表面に選択成長領域20を形成する。具体的には、先ず、レジスト材料層をスピンコート法にて全面に成膜した後、リソグラフィ技術に基づき、選択成長領域20を形成すべきカソード電極(導電体層)11の部分(カソード電極部分)の表面が露出したマスク層16(マスク材料層から成る)を形成する(図3の(B)参照)。次に、露出したカソード電極(導電体層)11の表面を含むマスク層16上に、金属粒子を付着させる。具体的には、ニッケル(Ni)微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液(溶媒としてイソプロピルアルコールを使用)をスピンコート法にて全面に塗布し、溶媒と金属粒子から成る層をカソード電極部分の上に形成する。その後、マスク層16を除去し、400 $^{\circ}$ C程度に加熱することによって溶媒を除去し、露出したカソード電極(導電体層)11の表面に金属粒子21を残すことで、選択成長領域20を得ることができる(図3の(C)参照)。尚、ポリシロキサンは、露出したカソード電極(導電体層)11の表面に金属粒子21を固定させる機能(所謂、接着機能)を有する。

【0131】[工程-120] その後、カソード電極(導電体層)11上に、炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層23から成る電子放出部15を形成する。具体的には、実施の形態1においては、選択成長領域20上に、厚さ約0.2 $\mu$ mの炭素系材料層23を炭化水素系ガス及びフッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成し、電子放出部15を得る。この状態を図3の(D)に示す。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素系材料層23の成膜条件を、以下の表1に例示する。従来の炭素系材料層の成膜条件においては、900 $^{\circ}$ C程度の成膜温度が必要とされたが、実施の形態1においては、成膜温度500 $^{\circ}$ Cで安定した成膜を達成することができた。アルミニウムから成るカソード電極(導電体層)11及び配線11A上には炭素系材料層は成長しない。

【0132】

〔炭素系材料層の成膜条件〕

使用ガス :  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CF}_4 = 100/10/10 \text{ SCCM}$   
 圧力 :  $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$   
 マイクロ波パワー :  $500 \text{ W}$  ( $13.56 \text{ MHz}$ )  
 成膜温度 :  $500^\circ \text{ C}$

【0133】表1に示した炭素系材料層の形成条件においては、微視的には、比較的多孔質のカーボン・ナノチューブが形成され、同時に、カーボン・ナノチューブ内部に炭化フッ素系物質 ( $\text{CF}_x$ ) が取り込まれ、巨視的には炭素系材料層23が形成され、炭素系材料層23全体として一種の撥水性を発現する。

【0134】〔工程-130〕その後、表示装置の組み立てを行う。具体的には、蛍光体層31と電子放出装置（電界放出素子）とが対向するようにアノードパネルAPとカソードパネルCPとを配置し、アノードパネルAPとカソードパネルCP（より具体的には、基板30と支持体10）とを、枠体34を介して、周縁部において接合する。接合に際しては、枠体34とアノードパネルAPとの接合部位、及び枠体34とカソードパネルCPとの接合部位にフリットガラスを塗布し、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とを貼り合わせ、予備焼成にてフリットガラスを乾燥した後、約450°Cで10～30分の本焼成を行う。その後、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とフリットガラスとによって囲まれた空間を、貫通孔（図示せず）及びチップ管（図示せず）を通じて排気し、空間の圧力が $10^{-4} \text{ Pa}$ 程度に達した時点でチップ管を加熱溶解により封じ切る。このようにして、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とに囲まれた空間を真空にすることができる。その後、必要な外部回路との配線を行い、表示装置を完成させる。

【0135】尚、図1に示した表示装置におけるアノードパネルAPの製造方法の一例を、以下、図4の(A)～(D)を参照して説明する。先ず、発光性結晶粒子組成物を調製する。そのために、例えば、純水に分散剤を分散させ、ホモミキサーを用いて3000rpmにて1分間、攪拌を行う。次に、発光性結晶粒子を分散剤が分散した純水中に投入し、ホモミキサーを用いて5000rpmにて5分間、攪拌を行う。その後、例えば、ポリビニルアルコール及び重クロム酸アンモニウムを添加して、十分に攪拌し、濾過する。

【0136】アノードパネルAPの製造においては、例えばガラスから成る基板30上の全面に感光性被膜50を形成（塗布）する。そして、露光光源（図示せず）から射出され、マスク53に設けられた孔部54を通過した紫外線によって、基板30上に形成された感光性被膜50を露光して感光領域51を形成する（図4の(A)参照）。その後、感光性被膜50を現像して選択的に除去し、感光性被膜の残部（露光、現像後の感光性被膜）52を基板30上に残す（図4の(B)参照）。次に、

全面にカーボン剤（カーボンスラリー）を塗布し、乾燥、焼成した後、リフトオフ法にて感光性被膜の残部52及びその上のカーボン剤を除去することによって、露出した基板30上にカーボン剤から成るブラックマトリックス32を形成し、併せて、感光性被膜の残部52を除去する（図4の(C)参照）。その後、露出した基板30上に、赤、緑、青の各蛍光体層31を形成する（図4の(D)参照）。具体的には、各発光性結晶粒子（蛍光体粒子）から調製された発光性結晶粒子組成物を使用し、例えば、赤色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像し、次いで、緑色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像し、更に、青色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像すればよい。その後、蛍光体層31及びブラックマトリックス32上にスパッタリング法にて厚さ約0.07 $\mu\text{m}$ のアルミニウム薄膜から成るアノード電極33を形成する。尚、スクリーン印刷法等により各蛍光体層31を形成することもできる。

【0137】かかる構成を有する表示装置において、電子放出装置の電子放出部は仕事関数の低い平面状の炭素系材料層23から成り、その加工には、従来のスピント型電界放出素子に関して必要とされた複雑、且つ、高度な加工技術を何ら要しない。しかも、炭素系材料層23のエッチング加工が不要である。従って、表示装置の有効領域の面積が増大し、これに伴って電子放出部の形成数が著しく増大した場合にも、有効領域の全域に亘って各電子放出部の電子放出効率を均一化し、輝度ムラが極めて少ない高画質の表示装置を実現することができる。

【0138】表示装置内部の圧力を $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ （主に窒素ガスが存在）、 $\text{H}_2\text{O}$ 分圧を $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ として、電子放出特性を測定した。尚、表1の炭素系材料層の成膜条件において、 $\text{CF}_4$ を用いることなく炭素系材料層を形成して得られた表示装置を作製し、比較例とした。その結果、実施の形態1における表示装置の電子放出部の特性劣化は、比較例と比較して、非常に少なかった。

【0139】（実施の形態2）実施の形態2は、本発明の第2の態様（より具体的には、第2Aの態様）に係る電子放出装置及びその製造方法、第2の態様（より具体的には、第2Aの態様）に係る電界放出素子、第2の態様（より具体的には、第2Aの態様及び第2A(1)の態様）に係る電界放出素子の製造方法、第2の態様（より具体的には、第2Aの態様）に係る表示装置、並びに、第2の態様（より具体的には、第2Aの態様及び第

2A(1)の態様)に係る表示装置の製造方法に関する。

【0140】実施の形態2の表示装置の構成は、実施の形態1と同様とすることができるので詳細な説明は省略する。尚、電子放出装置あるいは電界放出素子の模式的な一部断面図を図5に示す。実施の形態2の表示装置の模式的な一部断面図、1つの電界放出素子あるいは電子放出装置の模式的な斜視図は、図1、図2に示したと同様である。

【0141】実施の形態2の電子放出装置あるいは電界放出素子も、選択成長領域20が表面に形成されたカソード電極(導電体層)11、及び、選択成長領域20上に形成された電子放出部15から構成されている。ここで、選択成長領域20は、カソード電極(導電体層)11の表面に付着した金属粒子21から構成されている。また、電子放出部は、炭素系材料層23、及び、炭素系材料層の表面に形成された炭化フッ素系薄膜(CFx薄膜)24から成る。炭素系材料層23は、炭化水素系ガス(具体的には、CH<sub>4</sub>)を用いて形成され、炭化フッ素系薄膜24は、フッ素含有炭化水素系ガス(具体的には、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)を用いて形成されている。

【0142】以下、実施の形態2における電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の製造方法を説明する。尚、実施の形態2においては、選択成長領域20を構成する材料として亜鉛(Zn)を用いた。

【0143】[工程-200] 先ず、実施の形態1の[工程-100]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上に、アルミニウム(A1)から成るカソード電極(導電体層)11、配線11Aを形成する。

【0144】[工程-210] 次に、実施の形態1の[工程-110]と同様にして、カソード電極(導電体層)11の表面に選択成長領域20を形成する。但し、実施の形態2においては、亜鉛(Zn)微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液(溶媒としてイソプロピルアルコールを使用)を使用した。

【0145】[工程-220] その後、カソード電極(導電体層)11上に、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成する。具体的には、実施の形態2においては、選択成長領域20上に、厚さ約0.2μmの炭素系材料層23を炭化水素系ガスを用いて形成する。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素系材料層23の成膜条件を、以下の表2に例示する。従来の炭素系材料層の成膜条件においては、900°C程度の成膜温度が必要とされたが、実施の形態2においては、成膜温度500°Cで安定した成膜を達成することができた。アルミニウムから成るカソード電極(導電体層)11及び配線11A上には炭素系材料層は成長しない。

【0146】[表2]

[炭素系材料層の成膜条件]

使用ガス : CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=100/10 SCCM

圧力 : 1.3×10<sup>3</sup> Pa

マイクロ波パワー : 500W (13.56MHz)

成膜温度 : 400°C

【0147】[工程-230] その後、炭素系材料層23の表面に、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜(CFx薄膜)24を形成し、以て、炭素系材料層23、及び、この炭素系材料層23の表面に形成された炭化フッ素系薄膜24から成る電子放出部15を得る。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭化フッ素系薄膜(CFx薄膜)24の成膜条件を、以下の表3に例示する。

【0148】[表3]

[炭化フッ素系薄膜の成膜条件]

使用ガス : CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>=100 SCCM

圧力 : 1.3×10<sup>3</sup> Pa

マイクロ波パワー : 500W (13.56MHz)

成膜温度 : 400°C

【0149】表3に示した炭化フッ素系薄膜(CFx薄膜)24の形成条件においては、カーボン・ナノチューブの表面に炭化フッ素系薄膜(CFx薄膜)24が形成され、電子放出部15全体として一種の撥水性を発現する。

【0150】[工程-240] その後、実施の形態1の[工程-130]と同様にして表示装置の組み立てを行う。

【0151】表示装置内部の圧力を1×10<sup>-5</sup> Pa(主に窒素ガスが存在)、H<sub>2</sub>O分圧を1×10<sup>-6</sup> Paとして、電子放出特性を測定した。尚、[工程-230]を省略して得られた表示装置を作製し、比較例とした。その結果、実施の形態2における表示装置の電子放出部の特性劣化は、比較例と比較して、非常に少なかった。

【0152】(実施の形態3) 実施の形態3は、本発明の第3の態様(より具体的には、第3Aの態様)に係る電子放出装置及びその製造方法、第3の態様(より具体的には、第3Aの態様)に係る電界放出素子、第3の態様(より具体的には、第3Aの態様及び第3A(1)の態様)に係る電界放出素子の製造方法、第3の態様(より具体的には、第3Aの態様)に係る表示装置、並びに、第3の態様(より具体的には、第3Aの態様及び第3A(1)の態様)に係る表示装置の製造方法に関する。

【0153】実施の形態3の電子放出装置、電界放出素子、表示装置の構成は、実施の形態1と同様とすることができるので詳細な説明は省略する。実施の形態3の表示装置の模式的な一部断面図、1つの電界放出素子あるいは電子放出装置の模式的な斜視図、模式的な一部断面図は、図1、図2、図3の(D)に示したと同様である。

【0154】実施の形態3の電子放出装置あるいは電界放出素子も、選択成長領域20が表面に形成されたカソ



ード電極（導電体層）11、及び、選択成長領域20上に形成された電子放出部15から構成されている。ここで、選択成長領域20は、カソード電極（導電体層）11の表面に付着した金属粒子21から構成されている。また、電子放出部は、炭素系材料層23から成る。炭素系材料層23は、炭化水素系ガス（具体的には、 $\text{C}_2\text{H}_4$ ）を用いて形成されている。そして、炭素系材料層23の表面は、フッ素原子で終端（修飾）されている。即ち、炭素系材料層23の表面に存在するC-H結合が、C-F結合に置き換えられており、これによって炭素系材料層23全体として一種の撥水性を示す。

【0155】以下、実施の形態3における電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の製造方法を説明する。尚、実施の形態3においては、カソード電極（導電体層）11としてアルミニウム（Al）を用い、選択成長領域20を構成する材料としてコバルト-ニッケル合金を用いた。

【0156】[工程-300] 先ず、実施の形態1の[工程-100]と略同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上に、アルミニウム（Al）から成るカソード電極（導電体層）11、配線11Aを形成する。

【0157】[工程-310] 次に、実施の形態1の[工程-110]と同様にして、カソード電極（導電体層）11の表面に選択成長領域20を形成する。但し、実施の形態3においては、コバルト-ニッケル合金（Co-Ni合金）微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液（溶媒としてイソプロピルアルコールを使用）を使用した。

【0158】[工程-320] その後、カソード電極（導電体層）11上に、炭化水素系ガスを用いて炭素系材料層を形成する。具体的には、実施の形態3においては、選択成長領域20上に、厚さ約0.2 $\mu\text{m}$ の炭素系材料層23を炭化水素系ガスを用いて形成する。ICP-CVD法に基づく炭素系材料層23の成膜条件を、以下の表4に例示する。従来の炭素系材料層の成膜条件においては、900°C程度の成膜温度が必要とされたが、実施の形態3においては、成膜温度400°Cで安定した成膜を達成することができた。アルミニウムから成るカソード電極（導電体層）11及び配線11A上には炭素系材料層は成長しない。

【0159】[表4]

[炭素系材料層の成膜条件]

使用ガス :  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 100/10 \text{ SCCM}$   
 圧力 :  $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$   
 ICP パワー : 500W (13.56MHz)  
 成膜温度 : 400°C

【0160】[工程-330] その後、炭素系材料層23の表面を、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて終端（修飾）し、以て、表面がフッ素原子で終端（修飾）さ

れた炭素系材料層23から成る電子放出部15を得る。ICP-CVD法に基づく炭素系材料層23表面の終端（修飾）条件を、以下の表5に例示する。

【0161】[表5]

[炭素系材料層表面の終端条件]

使用ガス :  $\text{CF}_4 = 100 \text{ SCCM}$   
 圧力 :  $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$   
 ICP パワー : 500W (13.56MHz)  
 成膜温度 : 400°C

【0162】表5に示した炭素系材料層表面の終端（修飾）条件においては、表3に示した炭化フッ素系薄膜（ $\text{CF}_x$ 薄膜）24の形成条件と異なり、 $\text{CF}_4$ ガスを用いているので、フッ素含有炭化水素系ガスを構成するフッ素成分の割合が高く、フッ素含有炭化水素系ガスに基づく炭化フッ素系薄膜（ $\text{CF}_x$ 薄膜）が堆積し難い。カーボン・ナノチューブの表面がフッ素原子で終端（修飾）されることによって、即ち、C-H結合がC-F結合に置き換えられることによって、炭素系材料層23全体として一種の撥水性を発現する。

【0163】[工程-340] その後、実施の形態1の[工程-130]と同様にして表示装置の組み立てを行う。

【0164】表示装置内部の圧力を $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ （主に窒素ガスが存在）、 $\text{H}_2\text{O}$ 分圧を $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ として、電子放出特性を測定した。尚、[工程-330]を省略して得られた表示装置を作製し、比較例とした。その結果、実施の形態3における表示装置の電子放出部の特性劣化は、比較例と比較して、非常に少なかった。

【0165】（実施の形態4）実施の形態4は、実施の形態1にて説明した電子放出装置、電界放出素子及び表示装置並びにこれらの製造方法の変形である。実施の形態1にて説明した製造方法にあつては、カソード電極部分の上に金属粒子21を付着させた。一方、実施の形態4においては、選択成長領域形成工程は、チタン（Ti）から成る金属薄膜をスパッタリング法に基づき形成する工程から成る。以下、実施の形態4における電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の製造方法を、図6の（A）及び（B）を参照して説明する。尚、図6の（A）及び（B）においては、図面の簡素化のために、カソード電極（導電体層）11に1つの電子放出部（電子放出装置）あるいはその構成要素のみを図示する。

【0166】[工程-400] 先ず、実施の形態1の[工程-100]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極（導電体層）11を形成し、次いで、レジスト材料層をスピコート法にて全面に成膜した後、リソグラフィ技術に基づき、カソード電極部分の表面が露出したマスク層（レジスト材料層から成る）を形成する。

【0167】[工程-410] その後、露出したカソード電極（導電体層）11の表面を含むマスク層上に、表



6に例示する条件のスパッタリング法にて金属薄膜22を形成した後、マスク層を除去する(図6の(A)参照)。こうして、カソード電極部分の上に形成された金属薄膜22から成る選択成長領域20を得ることができる。

#### 【0168】[表6]

[金属薄膜の成膜条件]

ターゲット : Ti  
プロセスガス : Ar = 100 SCCM  
DCパワー : 4 kW  
圧力 : 0.4 Pa  
支持体加熱温度 : 150°C  
膜厚 : 30 nm

【0169】[工程-420] その後、実施の形態1の[工程-120]と同様にして、選択成長領域20上に、厚さ約0.2  $\mu$ mの炭素系材料層23を形成し、電子放出部を得る(図6の(B)参照)。次いで、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0170】尚、[工程-420]において、実施の形態2の[工程-220]～[工程-230]を実行すれば、本発明の第2の態様に係る電子放出装置あるいは表示装置を得ることができる。

【0171】あるいは又、実施の形態3の[工程-320]～[工程-330]を実行すれば、本発明の第3の態様に係る電子放出装置あるいは表示装置を得ることができる。

【0172】(実施の形態5) 実施の形態5は、本発明の第1の態様に係る電子放出装置、本発明の第4の態様に係る電界放出素子及びその製造方法、並びに、本発明の第4の態様に係る表示装置及びその製造方法に関する。尚、実施の形態5～実施の形態20における表示装置は、所謂3電極型の表示装置である。

【0173】実施の形態5の表示装置の模式的な一部端面図を図7に示し、電界放出素子あるいは電子放出装置の基本的な構成を図8の(B)に示す。カソードパネルCPとアノードパネルAPを分解したときの模式的な部分的斜視図は、図21に示したと実質的に同様である。

【0174】実施の形態5の電界放出素子あるいは電子放出装置は、支持体10上に形成されたカソード電極(導電体層に該当する)11、及び、カソード電極11の上方に形成され、開口部(第1開口部14A)を有するゲート電極13から成り、第1開口部14Aの底部に位置するカソード電極11の部分の上に形成された炭素系材料層23から成る電子放出部15を更に備えている。また、支持体10及びカソード電極11上には絶縁層12が形成されており、ゲート電極13に設けられた第1開口部14Aに連通した第2開口部14Bが絶縁層12に設けられている。実施の形態5において、カソード電極(導電体層)11は銅(Cu)から構成されてい

る。

【0175】実施の形態5の表示装置も、上述のような電界放出素子が設けられた電子放出領域が有効領域に2次元マトリックス状に多数形成されたカソードパネルCPと、アノードパネルAPから構成されており、複数の画素を有する。カソードパネルCPとアノードパネルAPとは、それらの周縁部において、枠体34を介して接合されている。更には、カソードパネルCPの無効領域には、真空排気用の貫通孔36が設けられており、この貫通孔36には、真空排気後に封じ切られるチップ管37が接続されている。枠体34は、セラミックス又はガラスから成り、高さは、例えば1.0mmである。場合によっては、枠体34の代わりに接着層のみを用いることもできる。

【0176】アノードパネルAPの構造は、実施の形態1にて説明したアノードパネルAPと同様の構造とすることができるので、詳細な説明は省略する。

【0177】1画素は、ストライプ状のカソード電極11と、その上に形成された電子放出部15と、ストライプ状のゲート電極13と、電界放出素子に対面するようにアノードパネルAPの有効領域に配列された蛍光体層31とによって構成されている。有効領域には、かかる画素が、例えば数十万～数百万個ものオーダーにて配列されている。

【0178】カソード電極11には相対的な負電圧がカソード電極制御回路40から印加され、ゲート電極13には相対的な正電圧がゲート電極制御回路41から印加され、アノード電極33にはゲート電極13よりも更に高い正電圧がアノード電極制御回路42から印加される。かかる表示装置において表示を行う場合、例えば、カソード電極11にカソード電極制御回路40から走査信号を入力し、ゲート電極13にゲート電極制御回路41からビデオ信号を入力する。これとは逆に、カソード電極11にカソード電極制御回路40からビデオ信号を入力し、ゲート電極13にゲート電極制御回路41から走査信号を入力してもよい。カソード電極11とゲート電極13との間に電圧を印加した際に生ずる電界により、量子トンネル効果に基づき電子放出部15から電子が放出され、この電子がアノード電極33に引き付けられ、蛍光体層31に衝突する。その結果、蛍光体層31が励起されて発光し、所望の画像を得ることができる。

【0179】以下、実施の形態5における電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の製造方法を、図8の(A)及び(B)を参照して説明する。尚、図8の(A)及び(B)においては、図面の簡素化のために、カソード電極11とゲート電極13の重複領域に1つの電子放出部あるいはその構成要素のみを図示する。

【0180】[工程-500] 先ず、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及びRI

E法に基づき導電材料層をパターンニングすることによって、ストライプ状のカソード電極（導電体層）11を支持体10上に形成する。ストライプ状のカソード電極（導電体層）11は、図面の紙面左右方向に延びている。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約0.2 μmの銅（Cu）層から成る。

【0181】[工程-510] 次に、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成する。具体的には、例えばTEOS（テトラエトキシシラン）を原料ガスとして使用するCVD法により、全面に、厚さ約1 μmの絶縁層12を形成する。絶縁層12の成膜条件の一例を、下記の表7に示す。

【0182】[表7]

[絶縁層の成膜条件]

TEOS流量：800 SCCM

O<sub>2</sub>流量：600 SCCM

圧力：1.1 kPa

RFパワー：0.7 kW（13.56 MHz）

成膜温度：400 °C

【0183】[工程-520] その後、絶縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を形成する。具体的には、絶縁層12上にゲート電極を構成するためのアルミニウム（Al）から成る導電材料層をスパッタリング法にて形成した後、導電材料層上にパターンニングされた第1のマスク材料層（図示せず）を形成し、かかる第1のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングして、導電材料層をストライプ状にパターンニングした後、第1のマスク材料層を除去する。次いで、導電材料層及び絶縁層12上にパターンニングされた第2のマスク材料層（図示せず）を形成し、かかる第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングする。これによって、絶縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を得ることができる。ストライプ状のゲート電極13は、カソード電極11と異なる方向（例えば、図面の紙面垂直方向）に延びている。引き続き、ゲート電極13に形成された第1開口部14Aに連通する第2開口部14Bを絶縁層12に形成する。具体的には、第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて絶縁層12をRIE法にてエッチングした後、第2のマスク材料層を除去する。こうして、図8の（A）に示す構造を得ることができる。絶縁層12のエッチング条件を以下の表8に例示する。実施の形態5において、第1開口部14Aと第2開口部14Bとは、一対一の対応関係にある。即ち、1つの第1開口部14Aに対応して、1つの第2開口部14Bが形成される。尚、第1及び第2開口部14A、14Bの平面形状は、例えば直径1 μm～30 μmの円形である。これらの開口部14A、14Bを、例えば、1画素に1個～3000個程度形成すればよい。

【0184】[表8]

[絶縁層のエッチング条件]

エッチング装置：平行平板型RIE装置

C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>流量：30 SCCM

CO流量：70 SCCM

Ar流量：300 SCCM

圧力：7.3 Pa

RFパワー：1.3 kW（13.56 MHz）

エッチング温度：室温

【0185】[工程-530] その後、開口部14A、14Bの底部に位置し、一種の触媒としての機能を有する材料である銅（Cu）から構成されたカソード電極11の部分の上に炭素系材料層23から成る電子放出部15を形成する。具体的には、実施の形態1の[工程-120]と同様にして、かかるカソード電極11の部分の上に、厚さ約0.2 μmの炭素系材料層23を形成し、電子放出部15を得る。この状態を図8の（B）に示す。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素系材料層23の成膜条件は、表1に例示したと同様とすればよい。尚、ゲート電極13をアルミニウム（Al）から構成しているため、ゲート電極13上に炭素系材料層が形成されることはない。

【0186】[工程-540] その後、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0187】実施の形態5においては、開口部14A、14Bの底部に位置し、一種の触媒としての機能を有する材料から構成されたカソード電極11の部分の上に炭素系材料層23から成る電子放出部15を形成するので、炭素系材料層23を所望の形状にするための炭素系材料層のパターンニングを行う必要が無い。

【0188】尚、銅（Cu）の代わりに、銀（Ag）又は金（Au）からカソード電極あるいは導電体層を構成しても、これらの金属は一種の触媒としての機能を有し、カソード電極11の上に炭素系材料層23から成る電子放出部15を形成することができる。

【0189】（実施の形態6）実施の形態6は、実施の形態5の変形である。実施の形態5にて説明した、電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法にあつては、カソード電極11の表面が自然酸化され、炭素系材料層23の形成が困難となる場合がある。実施の形態6においては、カソード電極部分の表面の金属酸化物（所謂、自然酸化膜）を除去する。尚、カソード電極部分の表面の金属酸化物を、プラズマ還元処理若しくは洗浄処理によって除去する。

【0190】実施の形態6、あるいは後述する実施の形態7により製造される電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の構造は、実施の形態5にて説明した電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の構造と同じであるので、詳細な説明は省略する。以下、実施の形態6の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示

装置の製造方法を説明する。

【0191】[工程-600] 先ず、実施の形態5の[工程-500]～[工程-520]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1開口部14Aに連通する第2開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0192】[工程-610] 次に、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を、以下の表9に例示するプラズマ還元処理(マイクロ波プラズマ処理)に基づき除去する。あるいは又、例えば50%フッ酸水溶液と純水の1:49(容積比)混合液を用いて、露出したカソード電極部分の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去することもできる。

【0193】[表9]

使用ガス :  $H_2 = 100 \text{ SCCM}$

圧力 :  $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$

マイクロ波パワー :  $600 \text{ W}$  ( $13.56 \text{ MHz}$ )

処理温度 :  $400^\circ \text{ C}$

【0194】[工程-620] その後、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の上に、実施の形態1の[工程-120]と同様にして、厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$ の炭素系材料層23を形成し、電子放出部15を得る。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素系材料層23の成膜条件は、表1に例示したと同様とすればよい。

【0195】[工程-630] その後、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0196】実施の形態6においては、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去した後、かかるカソード電極部分の部分の上に炭素系材料層を形成するので、より優れた特性を有する炭素系材料層の形成が可能となる。

【0197】(実施の形態7) 実施の形態7も、第5の態様の変形である。実施の形態7においては、開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の上に凹凸を形成する。これによって、その上に形成される炭素系材料層には突起部が形成される結果、高い電子放出効率を有する電界放出素子を得ることができる。以下、実施の形態7における電界放出素子及び表示装置の製造方法を説明する。

【0198】[工程-700] 先ず、実施の形態5の[工程-500]～[工程-520]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11

上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1開口部14Aに連通する第2開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0199】[工程-710] その後、開口部14A、14Bの底部に位置するカソード電極11の部分の表面をエッチングして、凹凸を形成する。かかるエッチングの条件を以下の表10に例示する。

【0200】[表10]

エッチング溶液 : 塩酸1%水溶液

処理時間 : 5分間

【0201】[工程-720] その後、実施の形態5の[工程-530]と同様の工程を実行することによって、開口部14A、14Bの底部に位置するカソード電極11の部分の上に炭素系材料層23から成る電子放出部15を形成する。具体的には、かかるカソード電極11の部分の上に、実施の形態1の[工程-120]と同様にして、厚さ約 $0.2 \mu\text{m}$ の炭素系材料層23を形成し、電子放出部15を得る。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素系材料層23の成膜条件は、表1に例示したと同様とすればよい。

【0202】[工程-730] その後、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0203】尚、実施の形態7にて説明した開口部14A、14Bの底部に露出したカソード電極11の部分の上に凹凸を形成する工程を、実施の形態6に適用することができる。また、実施の形態6にて説明した金属酸化物(自然酸化膜)の除去を、実施の形態7に適用することもできる。

【0204】尚、以上に説明した実施の形態5～実施の形態7における炭素系材料層や電子放出部の形成工程において、実施の形態2の[工程-220]～[工程-230]を実行すれば、本発明の第2の態様に係る電子放出装置を得ることができ、あるいは又、本発明の第5Aの態様に係る電界放出素子、本発明の第5Aの態様に係る表示装置を得ることができ、しかも、本発明の第5Aの態様に係る電界放出素子の製造方法、本発明の第5Aの態様に係る表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0205】また、以上に説明した実施の形態5～実施の形態7における炭素系材料層や電子放出部の形成工程において、実施の形態3の[工程-320]～[工程-330]を実行すれば、本発明の第3の態様に係る電子放出装置を得ることができ、あるいは又、本発明の第6Aの態様に係る電界放出素子、本発明の第6Aの態様に係る表示装置を得ることができ、しかも、本発明の第6Aの態様に係る電界放出素子の製造方法、本発明の第6Aの態様に係る表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0206】（実施の形態8）実施の形態8は、選択成長領域が形成された本発明の第1の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第4の態様に係る電界放出素子、選択成長領域が形成された本発明の第4の態様に係る表示装置、及び、選択成長領域を形成する工程を含む本発明の第4（2）の態様に係る電界放出素子の製造方法、及び、選択成長領域を形成する工程を含む本発明の第4（2）の態様に係る表示装置の製造方法に関する。

【0207】実施の形態8の電界放出素子あるいは電子放出装置の模式的な一部端面図を図12の（B）に示し、表示装置の模式的な一部端面図を図9に示す。この電界放出素子あるいは電子放出装置は、支持体10上に形成されたカソード電極11（導電体層に該当する）、及び、カソード電極11の上方に形成され、第1開口部14Aを有するゲート電極13から成る。そして、開口部14A、14Bの底部に位置するカソード電極11の部分の上に形成された選択成長領域20、及び、選択成長領域20上に形成された炭素系材料層23から成る電子放出部を更に備えている。実施の形態8において、選択成長領域20は、カソード電極11の表面に付着したニッケル（Ni）から成る金属粒子21から構成されている。

【0208】実施の形態8の電界放出素子においては、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12が形成されており、ゲート電極13に設けられた第1開口部14Aに連通した第2開口部14Bが絶縁層12に設けられており、第2開口部14Bの底部に選択成長領域20及び炭素系材料層23が位置する。

【0209】実施の形態8の表示装置の構成例を図9に示す。表示装置は、電子放出領域が有効領域に2次元マトリックス状に多数形成されたカソードパネルCPと、アノードパネルAPから構成されており、複数の画素から構成され、各画素は、電界放出素子と、電界放出素子に対向して基板30上に設けられたアノード電極33及び蛍光体層31から構成されている。カソードパネルCPとアノードパネルAPとは、それらの周縁部において、枠体34を介して接合されている。図9に示す一部端面図には、カソードパネルCP上において、1本のカソード電極11につき開口部14A、14B及び電子放出部である炭素系材料層23を、図面の簡素化のために2つずつ示しているが、これに限定するものではなく、また、電界放出素子の基本的な構成は図12の（B）に示したとおりである。更には、カソードパネルCPの無効領域には、真空排気用の貫通孔36が設けられており、この貫通孔36には、真空排気後に封じ切られるチップ管37が接続されている。但し、図9は表示装置の完成状態を示しており、図示したチップ管37は既に封じ切られている。

【0210】アノードパネルAPの構造は、実施の形態

1にて説明したアノードパネルAPと同様の構造とすることができるので、詳細な説明は省略する。

【0211】この表示装置において表示を行う場合の表示装置の動作は、実施の形態5にて説明した表示装置の動作と同様とすることができるので、詳細な説明は省略する。

【0212】以下、実施の形態8の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を、図10の（A）～（C）、図11の（A）及び（B）、図12の（A）及び（B）を参照して説明する。尚、これらの図においては、図面の簡素化のために、カソード電極11とゲート電極13の重複領域に1つの電子放出部あるいはその構成要素のみを図示する。

【0213】〔工程-800〕 先ず、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及びRIE法に基づき導電材料層をパターニングすることによって、ストライプ状のカソード電極11（導電体層に該当する）を支持体10上に形成する（図10の（A）参照）。ストライプ状のカソード電極11は、図面の紙面左右方向に延びている。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約0.2 $\mu$ mのアルミニウム（A1）層から成る。

【0214】〔工程-810〕 次に、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成する。具体的には、例えばTEOS（テトラエトキシシラン）を原料ガスとして使用するCVD法により、全面に、厚さ約1 $\mu$ mの絶縁層12を形成する。絶縁層12の成膜条件は表7と同様とすればよい。

【0215】〔工程-820〕 その後、絶縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を形成する。具体的には、絶縁層12上にゲート電極を構成するためのアルミニウム（A1）から成る導電材料層をスパッタリング法にて形成した後、導電材料層上にパターニングされた第1のマスク材料層（図示せず）を形成し、かかる第1のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングして、導電材料層をストライプ状にパターニングした後、第1のマスク材料層を除去する。次いで、導電材料層及び絶縁層12上にパターニングされた第2のマスク材料層（図示せず）を形成し、かかる第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングする。これによって、絶縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を得ることができる。ストライプ状のゲート電極13は、カソード電極11と異なる方向（例えば、図面の紙面垂直方向）に延びている。

【0216】〔工程-830〕 次いで、引き続き、ゲート電極13に形成された第1開口部14Aに連通する第2開口部14Bを絶縁層12に形成する。具体的には、第2のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて

絶縁層 12 を R I E 法にてエッチングした後、第 2 のマスク材料層を除去する。こうして、図 10 の (B) に示す構造を得ることができる。絶縁層 12 のエッチング条件は表 8 に例示したと同様とすればよい。実施の形態 8 においては、第 1 開口部 14 A と第 2 開口部 14 B とは、一対一の対応関係にある。即ち、1 つの第 1 開口部 14 A に対応して、1 つの第 2 開口部 14 B が形成される。尚、第 1 及び第 2 開口部 14 A, 14 B の平面形状は、例えば直径  $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$  の円形である。これらの開口部 14 A, 14 B を、例えば、1 画素に 1 個  $\sim 3000$  個程度形成すればよい。

【0217】 [工程-840] その後、第 2 開口部 14 B の底部に位置するカソード電極 11 の部分の上に選択成長領域 20 を形成する。そのために、先ず、第 2 開口部 14 B の底部の中央部にカソード電極 11 の表面が露出したマスク層 116 を形成する (図 10 の (C) 参照)。具体的には、レジスト材料層をスピコート法にて開口部 14 A, 14 B 内を含む全面に成膜した後、リソグラフィ技術に基づき、第 2 開口部 14 B の底部の中央部に位置するレジスト材料層に孔部を形成することによって、マスク層 116 を得ることができる。実施の形態 8 において、マスク層 116 は、第 2 開口部 14 B の底部に位置するカソード電極 11 の一部分、第 2 開口部 14 B の側壁、第 1 開口部 14 A の側壁、ゲート電極 13 及び絶縁層 12 を被覆している。これによって、次の工程で、第 2 開口部 14 B の底部の中央部に位置するカソード電極 11 の部分の上に選択成長領域を形成するが、カソード電極 11 とゲート電極 13 とが金属粒子によって短絡することを確実に防止し得る。

【0218】 次に、露出したカソード電極 11 の表面を含むマスク層 116 上に、金属粒子を付着させる。具体的には、ニッケル (Ni) 微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液 (溶媒としてイソプロピルアルコールを使用) をスピコート法にて全面に塗布し、カソード電極部分の上に溶媒と金属粒子から成る層を形成する。その後、マスク層 116 を除去し、 $400^{\circ}\text{C}$  程度に加熱することによって溶媒を除去し、露出したカソード電極 11 の表面に金属粒子 21 を残すことで、選択成長領域 20 を得ることができる (図 11 の (A) 参照)。尚、ポリシロキサンは、露出したカソード電極 11 の表面に金属粒子 21 を固定させる機能 (所謂、接着機能) を有する。

【0219】 [工程-850] その後、実施の形態 1 の [工程-120] と同様にして、選択成長領域 20 上に、厚さ約  $0.2\mu\text{m}$  の炭素系材料層 23 を形成し、電子放出部を得る。この状態を図 11 の (B) 及び図 12 の (A) に示すが、図 11 の (B) はゲート電極 13 の延びる方向から電界放出素子を眺めた模式的な一部端面図であり、図 12 の (A) はカソード電極 11 の延びる方向から電界放出素子を眺めた模式的な一部端面図であ

る。マイクロ波プラズマ CVD 法に基づく炭素系材料層 23 の成膜条件は、表 1 に例示したと同様とすればよい。

【0220】 [工程-860] その後、絶縁層 12 に設けられた第 2 開口部 14 B の側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極 13 の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。こうして、図 12 の (B) に示す電界放出素子を完成することができる。あるいは又、選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層 (実施の形態 8 においてはカソード電極 11 が相当する)、及び、選択成長領域 20 上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。尚、等方的なエッチングは、ケミカルドライエッチングのようにラジカルを主エッチング種として利用するドライエッチング、或いはエッチング液を利用するウェットエッチングにより行うことができる。エッチング液としては、例えば 49 % フッ酸水溶液と純水の 1 : 100 (容積比) 混合液を用いることができる。

【0221】 [工程-870] その後、実施の形態 1 の [工程-130] と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0222】 かかる構成を有する表示装置において、電界放出素子の電子放出部は第 2 開口部 14 B の底部に露出した、仕事関数の低い平面状の炭素系材料層 23 から成り、その加工には、従来のスピント型電界放出素子に関して必要とされた複雑、且つ、高度な加工技術を何ら要しない。しかも、炭素系材料層 23 のエッチング加工が不要である。従って、表示装置の有効領域の面積が増大し、これに伴って電子放出部の形成数が著しく増大した場合にも、有効領域の全域に亘って各電子放出部の電子放出効率を均一化し、輝度ムラが極めて少ない高画質の表示装置を実現することができる。

【0223】 尚、[工程-850] において、あるいは又、後述する実施の形態 9 ~ 実施の形態 16 における炭素系材料層の形成工程において、実施の形態 2 の [工程-220] ~ [工程-230] を実行すれば、選択成長領域が形成された本発明の第 2 の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第 5 A の態様に係る電界放出素子、選択成長領域が形成された本発明の第 5 A の態様に係る表示装置が得られ、また、本発明の第 5 A の態様 / 第 5 A (2) の態様に係る電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0224】 あるいは又、実施の形態 3 の [工程-320] ~ [工程-330] を実行すれば、選択成長領域が形成された本発明の第 3 の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第 6 A の態様に係る電界放出素子、選択成長領域が形成された本発明の第 6 A の態様に係る表示装置が得られ、また、本発明の第 6 A

／第6A(2)の態様に係る電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0225】(実施の形態9)実施の形態9は、実施の形態8にて説明した製造方法の変形である。実施の形態8にて説明した製造方法にあつては、カソード電極部分の上に金属粒子21を付着させた後、直ちに、炭素系材料層23を形成しないと、金属粒子21の表面が自然酸化され、炭素系材料層23の形成が困難となる場合がある。実施の形態9においては、選択成長領域20を形成すべきカソード電極11の部分の上に、金属粒子21を付着させた後、金属粒子21の表面の金属酸化物(所謂、自然酸化膜)を除去する。尚、金属粒子の表面の金属酸化物を、プラズマ還元処理若しくは洗浄処理によって除去する。

【0226】実施の形態9、あるいは後述する実施の形態10～実施の形態16により製造される電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の構造は、実施の形態8にて説明した電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の構造と同じであるので、詳細な説明は省略する。以下、実施の形態9の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0227】[工程-900] 先ず、実施の形態8の[工程-800]～[工程-830]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1開口部14Aに連通する第2開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0228】[工程-910] その後、実施の形態8の[工程-840]と同様にして、第2開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11の表面を含むマスク層116上に、金属粒子を付着させる。具体的には、モリブデン(Mo)微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液(溶媒としてイソプロピルアルコールを使用)をスピコート法にて全面に塗布し、カソード電極部分の上に溶媒と金属粒子から成る層を形成する。その後、マスク層116を除去し、400℃程度に加熱することによって溶媒を十分に除去し、露出したカソード電極11の表面に金属粒子21を残すことで、選択成長領域20を得ることができる。

【0229】[工程-920] 次に、金属粒子21の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を、表9に例示したと同様のプラズマ還元処理(マイクロ波プラズマ処理)に基づき除去する。あるいは又、例えば50%フッ酸水溶液と純水の1:49(容積比)混合液を用いて、金属粒子21の表面の金属酸化物(自然酸化膜)を除去することもできる。

【0230】[工程-930] その後、実施の形態8の

[工程-850]と同様にして、選択成長領域20上に、厚さ約0.2μmの炭素系材料層23を形成し、電子放出部を得る。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素系材料層23の成膜条件は、表1に例示したと同様とすればよい。

【0231】[工程-940] その後、実施の形態8の[工程-860]と同様にして、図12の(B)に示したと同様の電界放出素子を完成することができる。あるいは又、選択成長領域20が表面に形成された導電体層(実施の形態9においてはカソード電極11が相当する)、及び、選択成長領域20上に形成された炭素系材料層23から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0232】(実施の形態10)実施の形態10も、実施の形態8にて説明した製造方法の変形である。実施の形態8にて説明した製造方法にあつては、カソード電極部分の上に金属粒子21を付着させた。一方、実施の形態10において、カソード電極部分の上に金属粒子を付着させる工程は、金属粒子を構成する金属原子を含む金属化合物粒子をカソード電極部分の上に付着させた後、金属化合物粒子を加熱することによって分解させ、以て、カソード電極の表面に金属粒子が付着して成る選択成長領域を得る工程から構成されている。具体的には、溶媒と金属化合物粒子(実施の形態10においてはヨウ化銅)から成る層をカソード電極部分の上に形成した後、溶媒を除去し、金属化合物粒子を残した後、金属化合物粒子(ヨウ化銅粒子)を加熱することによって分解させ、以て、カソード電極の表面に金属粒子(銅粒子)が付着して成る選択成長領域を得る。以下、実施の形態10の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0233】[工程-1000] 先ず、実施の形態8の[工程-800]～[工程-830]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極11を形成し、次いで、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成し、その後、絶縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1開口部14Aに連通する第2開口部14Bを絶縁層12に形成する。

【0234】[工程-1010] その後、実施の形態8の[工程-840]と同様にして、第2開口部14Bの底部の中央部にカソード電極11の表面が露出したマスク層116を形成する。次に、露出したカソード電極11上に、金属粒子を付着させる。具体的には、実施の形態8と同様に、ヨウ化銅微粒子をポリシロキサン溶液中に分散させた溶液をスピコート法にて全面に塗布し、溶媒と金属化合物粒子(ヨウ化銅粒子)から成る層をカソード電極部分の上に形成する。その後、マスク層116を除去し、400℃の加熱処理を施すことによって

溶媒を十分に除去し、且つ、ヨウ化銅を熱分解させ、露出したカソード電極 11 の表面に金属粒子（銅粒子）21 を析出させることで、選択成長領域 20 を得ることができる。

【0235】[工程-1020] その後、実施の形態 8 の [工程-850] と同様にして、選択成長領域 20 上に、厚さ約 0.2  $\mu\text{m}$  の炭素系材料層 23 を形成し、電子放出部を得る。その後、実施の形態 8 の [工程-860] と同様にして、図 12 の (B) に示したと同様の電界放出素子を完成することができる。あるいは又、選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層（実施の形態 10 においてはカソード電極 11 が相当する）、及び、選択成長領域 20 上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態 1 の [工程-130] と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0236】尚、実施の形態 9 の [工程-920] と同様にして、金属粒子 21 の表面の金属酸化物（自然酸化膜）を除去してもよい。

【0237】（実施の形態 11）実施の形態 11 も、実施の形態 8 にて説明した製造方法の変形である。実施の形態 8 にて説明した製造方法にあつては、カソード電極部分の上に金属粒子 21 を付着させた。一方、実施の形態 11 において、選択成長領域形成工程は、第 2 開口部の底部の中央部にカソード電極の表面が露出したマスク層を形成した後、露出したカソード電極の表面を含むマスク層上に、チタン（Ti）から成る金属薄膜をスパッタリング法に基づき形成する工程から成る。以下、実施の形態 11 の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0238】[工程-1100] 先ず、実施の形態 8 の [工程-800] ～ [工程-830] と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体 10 上にカソード電極 11 を形成し、次いで、支持体 10 及びカソード電極 11 上に絶縁層 12 を形成し、その後、絶縁層 12 上に第 1 開口部 14A を有するゲート電極 13 を形成し、更に、ゲート電極 13 に形成された第 1 開口部 14A に連通する第 2 開口部 14B を絶縁層 12 に形成する。

【0239】[工程-1110] その後、実施の形態 8 の [工程-840] と同様にして、第 2 開口部 14B の底部の中央部にカソード電極 11 の表面が露出したマスク層 116 を形成する。次に、露出したカソード電極 11 の表面を含むマスク層 116 上に、表 6 に例示したと同様の条件のスパッタリング法にて金属薄膜 22 を形成した後、マスク層 116 を除去する（図 13 の (A) 参照）。こうして、表面に金属薄膜 22 が形成されたカソード電極 11 の部分である選択成長領域 20 を得ることができる。

【0240】[工程-1120] その後、実施の形態 8 の [工程-850] と同様にして、選択成長領域 20 上

に、厚さ約 0.2  $\mu\text{m}$  の炭素系材料層 23 を形成し、電子放出部を得る（図 13 の (B) 参照）。次いで、実施の形態 8 の [工程-860] と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層（実施の形態 11 においてはカソード電極 11 が相当する）、及び、選択成長領域 20 上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態 1 の [工程-130] と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0241】尚、実施の形態 9 の [工程-920] と同様にして、金属薄膜 22 の表面の金属酸化物（自然酸化膜）を除去してもよい。更には、実施の形態 10 と同様にして、金属化合物薄膜をスパッタリング法にて、第 2 開口部 14B の底部に位置するカソード電極 11 の表面に形成した後、金属化合物薄膜を熱分解させ、カソード電極 11 の上に金属薄膜が形成されて成る選択成長領域 20 を得てもよい。更には、金属薄膜を MOCVD 法にて形成してもよい。

【0242】（実施の形態 12）実施の形態 12 も、実施の形態 8 にて説明した製造方法の変形である。実施の形態 12 において、選択成長領域は有機金属化合物薄膜から成り、より具体的には、アセチルアセトナートニッケルから成る錯化合物から構成されている。また、実施の形態 12 において、カソード電極部分の上に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物溶液をカソード電極上に成膜する工程から成る。以下、実施の形態 12 の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0243】[工程-1200] 先ず、実施の形態 8 の [工程-800] ～ [工程-830] と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体 10 上にカソード電極 11 を形成し、次いで、支持体 10 及びカソード電極 11 上に絶縁層 12 を形成し、その後、絶縁層 12 上に第 1 開口部 14A を有するゲート電極 13 を形成し、更に、ゲート電極 13 に形成された第 1 開口部 14A に連通する第 2 開口部 14B を絶縁層 12 に形成する。

【0244】[工程-1210] その後、実施の形態 8 の [工程-840] と同様にして、第 2 開口部 14B の底部の中央部にカソード電極 11 の表面が露出したマスク層 116 を形成する。次に、露出したカソード電極 11 の表面を含むマスク層 116 上に、スピコート法にて、アセチルアセトナートニッケルを含む有機金属化合物溶液から成る層を成膜する。次いで、有機金属化合物溶液を乾燥した後、マスク層 116 を除去することによって、開口部 14A、14B の底部に露出したカソード電極 11 の部分の上に形成された、アセチルアセトナートニッケルから成る有機金属化合物薄膜から構成された選択成長領域 20 を得ることができる。

【0245】[工程-1220] その後、実施の形態 8



の〔工程-850〕と同様にして、選択成長領域 20 上に、厚さ約 0.2  $\mu\text{m}$  の炭素系材料層 23 を形成し、電子放出部を得る。次いで、実施の形態 8 の〔工程-860〕と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層（実施の形態 12 においてはカソード電極 11 が相当する）、及び、選択成長領域 20 上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態 1 の〔工程-130〕と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0246】尚、実施の形態 12 においても、有機金属化合物薄膜を形成した後、実施の形態 9 の〔工程-920〕と同様にして、有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物（自然酸化膜）を除去してもよい。

【0247】（実施の形態 13）実施の形態 13 も、実施の形態 8 にて説明した製造方法の変形であり、更には、実施の形態 12 の変形である。実施の形態 13 においても、選択成長領域は有機金属化合物薄膜から成り、より具体的には、アセチルアセトナートニッケルから成る錯化合物から構成されている。尚、実施の形態 13 において、カソード電極部分の上に有機金属化合物薄膜を形成する工程は、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物をカソード電極上に堆積させる工程から成る。以下、実施の形態 13 の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0248】〔工程-1300〕先ず、実施の形態 8 の〔工程-800〕～〔工程-830〕と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体 10 上にカソード電極 11 を形成し、次いで、支持体 10 及びカソード電極 11 上に絶縁層 12 を形成し、その後、絶縁層 12 上に第 1 開口部 14A を有するゲート電極 13 を形成し、更に、ゲート電極 13 に形成された第 1 開口部 14A に連通する第 2 開口部 14B を絶縁層 12 に形成する。

【0249】〔工程-1310〕その後、実施の形態 8 の〔工程-840〕と同様にして、第 2 開口部 14B の底部の中央部にカソード電極 11 の表面が露出したマスク層 116 を形成する。次に、露出したカソード電極 11 の表面を含むマスク層 116 上に、アセチルアセトナートニッケルから成る有機金属化合物薄膜を成膜する。具体的には、反応室と、加熱し得る配管によって反応室に接続された昇華室とを備えた成膜装置を準備する。そして、支持体を反応室内に搬入した後、反応室の雰囲気の不活性ガス雰囲気とする。そして、昇華室内でアセチルアセトナートニッケルを昇華させ、昇華したアセチルアセトナートニッケルをキャリアガスと共に反応室内に送る。反応室内においては、露出したカソード電極 11 の表面を含むマスク層 116 上に、アセチルアセトナートニッケルを含む有機金属化合物薄膜が堆積する。尚、

支持体 10 の温度は室温とすればよい。その後、マスク層 116 を除去することによって、開口部 14A、14B の底部に露出したカソード電極 11 の部分の上に形成された、アセチルアセトナートニッケルから成る有機金属化合物薄膜から構成された選択成長領域 20 を得ることができる。

【0250】〔工程-1320〕その後、実施の形態 8 の〔工程-850〕と同様にして、選択成長領域 20 上に、厚さ約 0.2  $\mu\text{m}$  の炭素系材料層 23 を形成し、電子放出部を得る。次いで、実施の形態 8 の〔工程-860〕と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層（実施の形態 13 においてはカソード電極 11 が相当する）、及び、選択成長領域 20 上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態 1 の〔工程-130〕と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0251】尚、実施の形態 13 においても、有機金属化合物薄膜を形成した後、実施の形態 9 の〔工程-920〕と同様にして、有機金属化合物薄膜の表面の金属酸化物（自然酸化膜）を除去してもよい。

【0252】（実施の形態 14）実施の形態 14 も、実施の形態 8 にて説明した製造方法の変形である。実施の形態 14 においては、カソード電極の表面にメッキ法にて金属薄膜から成る選択成長領域を形成する。以下、実施の形態 14 の電界放出素子の電子放出装置の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0253】〔工程-1400〕先ず、実施の形態 8 の〔工程-800〕～〔工程-830〕と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体 10 上にカソード電極 11 を形成し、次いで、支持体 10 及びカソード電極 11 上に絶縁層 12 を形成し、その後、絶縁層 12 上に第 1 開口部 14A を有するゲート電極 13 を形成し、更に、ゲート電極 13 に形成された第 1 開口部 14A に連通する第 2 開口部 14B を絶縁層 12 に形成する。

【0254】〔工程-1410〕その後、実施の形態 8 の〔工程-840〕と同様にして、第 2 開口部 14B の底部の中央部にカソード電極 11 の表面が露出したマスク層 116 を形成する。次に、露出したカソード電極 11 の表面に、メッキ法にて金属薄膜から成る選択成長領域 20 を形成する。具体的には、亜鉛メッキ溶液槽に支持体を浸漬し、カソード電極 11 を陰極側に接続し、陽極側に対陰極として金属ニッケルを接続した亜鉛メッキ法に基づき、亜鉛 (Zn) から構成された金属薄膜から成る選択成長領域 20 を、露出したカソード電極 11 の表面に形成する。尚、ゲート電極 13 を陽極側に接続しておくことが、ゲート電極上に亜鉛層を確実に析出させないといった観点から好ましい。その後、アセトン等の有機溶剤を用いてマスク層 116 を除去することによ



て、開口部 14A、14B の底部に露出したカソード電極 11 の部分の上に形成された、亜鉛 (Zn) から構成された金属薄膜から成る選択成長領域 20 を得ることができる。尚、亜鉛メッキ溶液の代わりに錫メッキ溶液を用いれば、錫 (Sn) から構成された金属薄膜から成る選択成長領域 20 を得ることができる。

【0255】[工程-1420] その後、実施の形態 8 の [工程-850] と同様にして、選択成長領域 20 上に、厚さ約 0.2  $\mu$ m の炭素系材料層 23 を形成し、電子放出部を得る。マイクロ波プラズマ CVD 法に基づく炭素系材料層 23 の成膜条件は、表 1 に例示したと同様とすればよい。

【0256】[工程-1430] 次いで、実施の形態 8 の [工程-860] と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層 (実施の形態 14 においてはカソード電極 11 が相当する)、及び、選択成長領域 20 上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態 1 の [工程-130] と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0257】尚、実施の形態 14 においても、金属薄膜を形成した後、実施の形態 9 の [工程-920] と同様にして、金属薄膜の表面の金属酸化物 (自然酸化膜) を除去してもよい。

【0258】(実施の形態 15) 実施の形態 15 は、実施の形態 14 の変形である。実施の形態 15 においては、開口部 14A、14B の底部に露出したカソード電極 11 の部分の上に形成された選択成長領域の表面に凹凸を形成する。これによって、その上に形成される炭素系材料層には突起部が形成される結果、高い電子放出効率を有する電界放出素子を得ることができる。以下、実施の形態 15 における電子放出装置、電界放出素子及び表示装置の製造方法を説明する。

【0259】[工程-1500] 先ず、実施の形態 14 の [工程-1400] ~ [工程-1410] と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体 10 上にカソード電極 11 を形成し、次いで、支持体 10 及びカソード電極 11 上に絶縁層 12 を形成し、その後、絶縁層 12 上に第 1 開口部 14A を有するゲート電極 13 を形成し、更に、ゲート電極 13 に形成された第 1 開口部 14A に連通する第 2 開口部 14B を絶縁層 12 に形成する。その後、実施の形態 8 の [工程-840] と同様にして、第 2 開口部 14B の底部の中央部にカソード電極 11 の表面が露出したマスク層 116 を形成する。次に、露出したカソード電極 11 の表面に、メッキ法にて亜鉛 (Zn) から構成された金属薄膜から成る選択成長領域 20 を形成する。

【0260】[工程-1510] 次に、支持体 10 を 5 % 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、亜鉛 (Zn) から

構成された金属薄膜から成る選択成長領域 20 の表面をエッチングし、選択成長領域 20 の表面に凹凸を形成する。

【0261】[工程-1520] その後、実施の形態 8 の [工程-850] と同様にして、選択成長領域 20 上に、厚さ約 0.2  $\mu$ m の炭素系材料層 23 を形成し、電子放出部を得る。マイクロ波プラズマ CVD 法に基づく炭素系材料層 23 の成膜条件は、表 1 に例示したと同様とすればよい。

【0262】[工程-1530] 次いで、実施の形態 8 の [工程-860] と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層 (実施の形態 15 においてはカソード電極 11 が相当する)、及び、選択成長領域 20 上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態 1 の [工程-130] と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0263】選択成長領域 20 の表面における凹凸の形成 (エッチング) には、水酸化ナトリウム水溶液だけでなく、選択成長領域 20 を構成する材料に依存して、希塩酸、希硫酸、希硝酸等を用いることもできる。

【0264】尚、実施の形態 15 においても、金属薄膜を形成した後、実施の形態 9 の [工程-920] と同様にして、金属薄膜の表面の金属酸化物 (自然酸化膜) を除去してもよい。

【0265】(実施の形態 16) 実施の形態 16 も、実施の形態 8 にて説明した製造方法の変形である。実施の形態 16 においては、カソード電極の表面に、有機金属化合物を熱分解する方法にて金属薄膜から成る選択成長領域を形成する。以下、実施の形態 16 の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を説明する。

【0266】[工程-1600] 先ず、実施の形態 8 の [工程-800] ~ [工程-830] と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体 10 上にカソード電極 11 を形成し、次いで、支持体 10 及びカソード電極 11 上に絶縁層 12 を形成し、その後、絶縁層 12 上に第 1 開口部 14A を有するゲート電極 13 を形成し、更に、ゲート電極 13 に形成された第 1 開口部 14A に連通する第 2 開口部 14B を絶縁層 12 に形成する。

【0267】[工程-1610] その後、実施の形態 8 の [工程-840] と同様にして、第 2 開口部 14B の底部の中央部にカソード電極 11 の表面が露出したマスク層 116 を形成する。次に、露出したカソード電極 11 の表面を含むマスク層 116 上に、アセチルアセトナートニッケルを熱分解する方法にて金属薄膜から成る選択成長領域 20 を形成する。具体的には、反応室と、加熱し得る配管によって反応室に接続された昇華室とを備えた成膜装置を準備する。そして、支持体を反応室内に

搬入した後、反応室の雰囲気を入活性ガス雰囲気とする。そして、昇華室内でアセチルアセトナートニッケルを昇華させ、昇華したアセチルアセトナートニッケルをキャリアガスと共に反応室内に送る。尚、支持体を適切な温度に加熱しておく。尚、支持体の加熱温度を、 $50^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ とすることが望ましい。反応室内においては、露出したカソード電極 11 の表面を含むマスク層 116 上に、アセチルアセトナートニッケルが熱分解して得られたニッケル (Ni) 層が成膜される。その後、マスク層 116 を除去することによって、開口部 14A、14B の底部に露出したカソード電極 11 の部分の上に形成された、ニッケル (Ni) から成る金属薄膜から構成された選択成長領域 20 を得ることができる。

【0268】尚、例えば、亜鉛 (Zn) を含む有機金属化合物溶液を、第 2 開口部 14B の底部の中央部に表面が露出したカソード電極 11 及びマスク層 116 の全面にスピンコート法にて塗布し、還元ガス雰囲気中での熱処理を行うことによって、亜鉛を含む有機金属化合物を熱分解させ、露出したカソード電極 11 の表面を含むマスク層 116 上に、亜鉛 (Zn) 層を成膜することで、亜鉛 (Zn) から成る金属薄膜から構成された選択成長領域 20 を得ることもできる。

【0269】[工程-1620] その後、実施の形態 8 の [工程-850] と同様にして、選択成長領域 20 上に、厚さ約  $0.2\mu\text{m}$  の炭素系材料層 23 を形成し、電子放出部を得る。マイクロ波プラズマ CVD 法に基づく炭素系材料層 23 の成膜条件は、表 1 に例示したと同様とすればよい。次いで、実施の形態 8 の [工程-860] と同様にして、電界放出素子を完成することができる。あるいは又、選択成長領域 20 が表面に形成された導電体層 (実施の形態 16 においてはカソード電極 11 が相当する)、及び、選択成長領域 20 上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部から構成された電子放出装置を得ることができる。更に、実施の形態 1 の [工程-130] と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0270】尚、実施の形態 16 においても、金属薄膜を形成した後、実施の形態 9 の [工程-920] と同様にして、金属薄膜の表面の金属酸化物 (自然酸化膜) を除去してもよい。

【0271】(実施の形態 17) 実施の形態 17 は、選択成長領域が形成された本発明の第 1 の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第 4 の態様に係る電界放出素子、選択成長領域が形成された本発明の第 4 の態様に係る表示装置、及び、選択成長領域を形成する工程を含む本発明の第 4 (1) の態様に係る電界放出素子の製造方法、及び、選択成長領域を形成する工程を含む本発明の第 4 (1) の態様に係る表示装置の製造方法に関する。

【0272】実施の形態 17 の電界放出素子あるいは電子放出装置の模式的な一部端面図を図 15 に示す。この電界放出素子も、支持体 10 上に形成されたカソード電極 11、及び、カソード電極 11 の上方に形成され、第 1 開口部 14A を有するゲート電極 13 から成る。そして、開口部 14A、14B の底部に位置するカソード電極 11 の部分の上に形成された選択成長領域 20、及び、選択成長領域 20 上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部を更に備えている。実施の形態 17 において、選択成長領域 20 は、カソード電極 11 の表面に付着したニッケル (Ni) から成る金属粒子 21 から構成されている。尚、実施の形態 8～実施の形態 16 にて説明した電界放出素子と異なり、選択成長領域 20 は、絶縁層 12 内まで延びている。但し、選択成長領域 20 の形成状態に依っては、実施の形態 8～実施の形態 16 にて説明した電界放出素子と同様に、選択成長領域 20 が、開口部 14A、14B の底部に位置するカソード電極 11 の部分の上にも形成されていてもよい。

【0273】実施の形態 17 の電界放出素子においても、支持体 10 及びカソード電極 11 上には絶縁層 12 が形成されており、ゲート電極 13 に設けられた第 1 開口部 14A に連通した第 2 開口部 14B が絶縁層 12 に設けられており、第 2 開口部 14B の底部に炭素系材料層 23 が位置する。

【0274】実施の形態 17 の表示装置は、実質的に図 9 に示したと同様の表示装置であるが故に、詳細な説明は省略する。

【0275】以下、実施の形態 17 の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を、図 14 の (A)、(B) 及び図 15 を参照して説明する。

【0276】[工程-1700] 先ず、実施の形態 1 の [工程-110] と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体 10 上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及び RIE 法に基づき導電材料層をパターニングすることによって、ストライプ状のカソード電極 11 を支持体 10 上に形成する。ストライプ状のカソード電極 11 は、図面の紙面左右方向に延びている。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約  $0.2\mu\text{m}$  のアルミニウム (Al) 層から成る。

【0277】[工程-1710] その後、実施の形態 1 の [工程-110] と同様にして、カソード電極 11 の表面に選択成長領域 20 を形成する (図 14 の (A) 参照)。

【0278】[工程-1720] 次に、支持体 10、カソード電極 11 及び選択成長領域 20 上に絶縁層 12 を形成する。具体的には、実施の形態 8 の [工程-810] と同様にして、全面に絶縁層 12 を形成する。その後、実施の形態 8 の [工程-820] と同様にして、絶

縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を形成する。次いで、実施の形態8の〔工程-830〕と同様にして、ゲート電極13に設けられた第1開口部14Aに連通する第2開口部14Bを絶縁層12に形成し、第2開口部14Bの底部に選択成長領域20を露出させる。実施の形態17においても、第1開口部14Aと第2開口部14Bとは、一対一の対応関係にある。即ち、1つの第1開口部14Aに対応して、1つの第2開口部14Bが形成される。尚、第1及び第2開口部14A、14Bの平面形状は、例えば直径 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の円形である。これらの開口部14A、14Bを、例えば、1画素に1個 $\sim 3000$ 個程度形成すればよい。こうして、図14の(B)に示す構造を得ることができる。

【0279】〔工程-1730〕その後、実施の形態1の〔工程-120〕と同様にして、第2開口部14Bの底部に露出した選択成長領域20上に、厚さ約 $0.2\mu\text{m}$ の炭素系材料層23を形成し、電子放出部を得る。この状態を図15に示す。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素系材料層23の成膜条件は、表1に例示したと同様とすればよい。

【0280】〔工程-1740〕その後、実施の形態8の〔工程-860〕と同様にして、絶縁層12に設けられた第2開口部14Bの側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極13の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。次いで、実施の形態1の〔工程-130〕と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0281】尚、〔工程-1730〕において、実施の形態2の〔工程-220〕 $\sim$ 〔工程-230〕を実行すれば、選択成長領域が形成された本発明の第2の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第5Aの態様に係る電界放出素子、選択成長領域が形成された本発明の第5Aの態様に係る表示装置が得られ、また、本発明の第5A/5A(1)の態様に係る電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0282】あるいは又、〔工程-1730〕において、実施の形態3の〔工程-320〕 $\sim$ 〔工程-330〕を実行すれば、選択成長領域が形成された本発明の第3の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第6Aの態様に係る電界放出素子、選択成長領域が形成された本発明の第6Aの態様に係る表示装置が得られ、また、本発明の第6A/6A(1)の態様に係る電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0283】(実施の形態18) 実施の形態18は、選択成長領域が形成された本発明の第1の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第4の態様に係る電界放出素子、選択成長領域が形成された本発

明の第4の態様に係る表示装置、及び、選択成長領域を形成する工程を含む本発明の第7(1)の態様に係る電界放出素子の製造方法、及び、選択成長領域を形成する工程を含む本発明の第7(1)の態様に係る表示装置の製造方法に関する。

【0284】実施の形態18の電界放出素子あるいは電子放出装置の模式的な一部端面図を図16に示す。この電界放出素子は、実質的には実施の形態17にて説明した電界放出素子と概ね同様の構造を有するので、詳細な説明は省略する。また、実施の形態18の表示装置は、実質的に図9に示したと同様の表示装置であるが故に、詳細な説明は省略する。尚、実施の形態8 $\sim$ 実施の形態16にて説明した電界放出素子と異なり、選択成長領域20及びその上に形成された炭素系材料層23は、絶縁層12内まで延びている。但し、選択成長領域20の形成状態に依っては、実施の形態8 $\sim$ 実施の形態16にて説明した電界放出素子と同様に、選択成長領域20及びその上に形成された炭素系材料層23が、開口部14A、14Bの底部に位置するカソード電極11の部分の上のみ形成されていてもよい。

【0285】以下、実施の形態18の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を、図3の(A)、(D)及び図16を参照して説明する。

【0286】〔工程-1800〕まず、実施の形態1の〔工程-110〕と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及びRIE法に基づき導電材料層をパターニングすることによって、ストライプ状のカソード電極11を支持体10上に形成する(図3の(A)参照)。ストライプ状のカソード電極11は、図面の紙面左右方向に延びている。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約 $0.2\mu\text{m}$ のアルミニウム(A1)層から成る。

【0287】〔工程-1810〕その後、実施の形態1の〔工程-110〕と同様にして、カソード電極11の表面に選択成長領域20を形成する。

【0288】〔工程-1820〕その後、実施の形態1の〔工程-120〕と同様にして、選択成長領域20上に、厚さ約 $0.2\mu\text{m}$ の炭素系材料層23を形成し、電子放出部を得る。この状態を図3の(D)に示す。マイクロ波プラズマCVD法に基づく炭素系材料層23の成膜条件は、表1に例示したと同様とすればよい。

【0289】〔工程-1830〕次に、炭素系材料層23の上方に第1開口部14Aを有するゲート電極13を設ける。具体的には、実施の形態8の〔工程-810〕と同様にして、全面に絶縁層12を形成し、実施の形態8の〔工程-820〕と同様にして、絶縁層12上に第1開口部14Aを有するゲート電極13を形成する。その後、実施の形態8の〔工程-830〕と同様にして、

ゲート電極 13 に設けられた第 1 開口部 14 A に連通する第 2 開口部 14 B を絶縁層 12 に形成し、第 2 開口部 14 B の底部に炭素系材料層 23 を露出させる。実施の形態 18 においても、第 1 開口部 14 A と第 2 開口部 14 B とは、一対一の対応関係にある。即ち、1 つの第 1 開口部 14 A に対応して、1 つの第 2 開口部 14 B が形成される。尚、第 1 及び第 2 開口部 14 A、14 B の平面形状は、例えば直径  $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$  の円形である。これらの開口部 14 A、14 B を、例えば、1 画素に 1 個  $\sim 3000$  個程度形成すればよい。こうして、図 16 に示す電界放出素子を得ることができる。

【0290】[工程-1840] その後、実施の形態 8 の [工程-860] と同様にして、絶縁層 12 に設けられた第 2 開口部 14 B の側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極 13 の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。次いで、実施の形態 1 の [工程-130] と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0291】尚、[工程-1820] において実施の形態 2 の [工程-220]  $\sim$  [工程-230] を実行すれば、あるいは又、[工程-1820] において実施の形態 2 の [工程-220] を実行し、[工程-1830] の後に実施の形態 2 の [工程-230] を実行すれば、選択成長領域が形成された本発明の第 2 の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第 5 A の態様に係る電界放出素子、選択成長領域が形成された本発明の第 5 A の態様に係る表示装置が得られ、また、本発明の第 8 A/第 8 A (1) の態様に係る電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0292】あるいは又、[工程-1820] において実施の形態 3 の [工程-320]  $\sim$  [工程-330] を実行すれば、あるいは又、[工程-1820] において実施の形態 3 の [工程-320] を実行し、[工程-1830] の後に実施の形態 3 の [工程-330] を実行すれば、選択成長領域が形成された本発明の第 3 の態様に係る電子放出装置、選択成長領域が形成された本発明の第 6 A の態様に係る電界放出素子、選択成長領域が形成された本発明の第 6 A の態様に係る表示装置が得られ、また、本発明の第 9 A/第 9 A (1) の態様に係る電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0293】実施の形態 17 あるいは実施の形態 18 においては、開口部 14 A、14 B を形成した後、実施の形態 9 の [工程-920] と同様にして、露出した選択成長領域 20 における金属粒子や金属薄膜の表面の金属酸化物（自然酸化膜）を除去してもよい。また、実施の形態 10 と同様にして、金属化合物粒子を付着させた後、あるいは又、金属化合物薄膜を形成した後、金属化合物粒子や金属化合物薄膜を熱分解させ、カソード電極

の表面に金属粒子が付着して成り、あるいは又、金属薄膜が形成されて成る選択成長領域 20 を得てもよい。

【0294】実施の形態 17 あるいは実施の形態 18 においては、更には、実施の形態 11 と同様にして、選択成長領域形成工程を、第 2 開口部の底部の中央部にカソード電極の表面が露出したマスク層を形成した後、露出したカソード電極の表面を含むマスク層上に金属薄膜をスパッタリング法に基づき形成する工程から構成してもよい。あるいは、実施の形態 12 や実施の形態 13 と同様にして、有機金属化合物溶液をカソード電極上に成膜する工程から構成してもよいし、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物をカソード電極上に堆積させる工程から構成してもよい。また、実施の形態 14 や実施の形態 15 と同様に、カソード電極の表面にメッキ法にて金属薄膜から成る選択成長領域を形成してもよいし、実施の形態 16 と同様に、有機金属化合物を熱分解する方法にて金属薄膜から成る選択成長領域をカソード電極の表面に形成してもよい。

【0295】（実施の形態 19）実施の形態 19 は、本発明の第 2 B の態様に係る電子放出装置、本発明の第 2 B の態様に係る電子放出装置の製造方法、第 5 B の態様に係る電界放出素子、第 5 B の態様に係る電界放出素子の製造方法、本発明の第 5 B の態様に係る表示装置、及び、本発明の第 5 B の態様に係る表示装置の製造方法に関する。

【0296】実施の形態 19 の表示装置は、図 7 に模式的な一部端面図を示した実施の形態 5 の表示装置と概ね同じ構成を有するので、詳細な説明は省略する。

【0297】実施の形態 19 の電界放出素子あるいは電子放出装置の基本的な構成を図 18 の (B) に示すが、この電界放出素子あるいは電子放出装置は、支持体 10 上に形成されたカソード電極（導電体層に該当する）11、及び、カソード電極 11 の上方に形成され、開口部（第 1 開口部 14 A）を有するゲート電極 13 から成り、第 1 開口部 14 A の底部に位置するカソード電極 11 の部分の上に形成された炭素系材料層 23 から成る電子放出部 15 を更に備えている。また、支持体 10 及びカソード電極 11 上には絶縁層 12 が形成されており、ゲート電極 13 に設けられた第 1 開口部 14 A に連通した第 2 開口部 14 B が絶縁層 12 に設けられている。実施の形態 19 においては、電子放出部 15 は、マトリックス 25、及び、先端部が突出した状態でマトリックス 25 中に埋め込まれたカーボン・ナノチューブ構造体（具体的には、カーボン・ナノチューブ 26）から成り、マトリックス 25 は、水ガラスから成る。尚、炭素系材料層 23 の表面には、炭化フッ素系薄膜 24 が形成されており、この炭化フッ素系薄膜 24 は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されている。

【0298】以下、実施の形態 19 の電子放出装置の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方

法を、図17の(A)、(B)及び図18の(A)、(B)を参照して説明する。

【0299】[工程-1900] 先ず、例えばガラス基板から成る支持体10上に、例えばスパッタリング法及びエッチング技術により形成された厚さ約0.2  $\mu\text{m}$ のクロム(Cr)層から成るストライプ状のカソード電極11を形成する。

【0300】[工程-1910] その後、水ガラスから成る無機系バインダ材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものを、スクリーン印刷法によってカソード電極11の所望の領域に塗布した後、溶媒の除去、バインダ材料の焼成を行い、電子放出部15を得ることができる(図17の(A)参照)。焼成条件を、例えば、乾燥大気中、400°C、30分間とすることができる。カーボン・ナノチューブはアーク放電法にて製造され、平均直径30nm、平均長さ1  $\mu\text{m}$ である。

【0301】[工程-1920] 次に、支持体10、カソード電極11及び電子放出部15上に絶縁層12を形成する。具体的には、例えばTEOS(テトラエトキシシラン)を原料ガスとして使用するCVD法により、全面に、厚さ約1  $\mu\text{m}$ の絶縁層12を形成する。絶縁層12の成膜条件は表7と同様とすればよい。

【0302】[工程-1930] その後、絶縁層12上にストライプ状のゲート電極13を形成し、更に、絶縁層12及びゲート電極13上にマスク層27を設けた後、ゲート電極13に第1開口部14Aを形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1開口部14Aに連通する第2開口部14Bを絶縁層12に形成する(図17の(B)参照)。尚、マトリックス25を水ガラスから構成する場合、絶縁層12をエッチングするとき、マトリックス25がエッチングされることはない。即ち、絶縁層12とマトリックス25とのエッチング選択比はほぼ無限大である。従って、絶縁層12のエッチングによってカーボン・ナノチューブ26に損傷が発生することはない。

【0303】[工程-1940] 次いで、水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を用いて水ガラスから成るマトリックス25の一部を除去し、マトリックス25から先端部が突出した状態のカーボン・ナノチューブ26を得ることが好ましい。こうして、図18の(A)に示す構造の電子放出部15を得ることができる。

【0304】マトリックス25のエッチングによって一部あるいは全てのカーボン・ナノチューブ26の表面状態が変化し(例えば、その表面に酸素原子や酸素分子等が吸着し)、電界放出に関して不活性となっている場合がある。それ故、その後、電子放出部15に対して水素ガス雰囲気中でのプラズマ処理を行うことが好ましく、これによって、電子放出部15が活性化し、電子放出部15からの電子の放出効率の一層の向上させることができる。プラズマ処理の条件を、以下の表11に例示す

る。

【0305】[表11]

使用ガス :  $\text{H}_2 = 100 \text{ sccm}$

電源パワー : 1000W

支持体印加電力 : 50V

反応圧力 : 0.1Pa

支持体温度 : 300°C

【0306】[工程-1950] その後、実施の形態2の[工程-230]と同様にして、カーボン・ナノチューブ26から成る炭素系材料層23の表面に、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜( $\text{CF}_x$ 薄膜)24を形成し、以て、炭素系材料層23、及び、この炭素系材料層23の表面に形成された炭化フッ素系薄膜24から成る電子放出部15を得る(図18の(B)参照)。

【0307】[工程-1960] 次いで、実施の形態8の[工程-860]と同様にして、絶縁層12に設けられた第2開口部14Bの側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極13の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。次いで、マスク層27を除去する。

【0308】[工程-1970] その後、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0309】尚、[工程-1950]において、実施の形態3の[工程-330]を実行すれば、本発明の第3Bの態様に係る電子放出装置及びその製造方法、本発明の第6Bの態様に係る電界放出素子、本発明の第6Bの態様に係る表示装置が得られ、また、本発明の第6Bの態様に係る電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0310】あるいは又、[工程-1900]、[工程-1910]、[工程-1940]、[工程-1950]、[工程-1970]を実行すれば、本発明の第2Bの態様に係る電子放出装置及びその製造方法、本発明の第2Bの態様に係る電界放出素子及びその製造方法、本発明の第2Bの態様に係る表示装置及びその製造方法が得られる。

【0311】あるいは又、[工程-1900]、[工程-1910]、[工程-1940]、[工程-330]、[工程-1970]を実行すれば、本発明の第3Bの態様に係る電子放出装置及びその製造方法、本発明の第3Bの態様に係る電界放出素子及びその製造方法、本発明の第3Bの態様に係る表示装置及びその製造方法が得られる。

【0312】あるいは又、[工程-1800]、[工程-1910]、[工程-1830]、[工程-1940]、[工程-1950]、[工程-1840]を実行すれば、本発明の第5Bの態様に係る電子放出装置及び表示装置が得られ、本発明の第8Bの態様に係る電界放

出素子の製造方法、本発明の第 8 B の態様に係る表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0313】あるいは又、[工程-1800]、[工程-1910]、[工程-1830]、[工程-1940]、[工程-330]、[工程-1840] を実行すれば、本発明の第 6 B の態様に係る電子放出装置及び表示装置が得られ、本発明の第 9 B の態様に係る電界放出素子の製造方法、本発明の第 9 B の態様に係る表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0314】(実施の形態 20) 実施の形態 20 は、本発明の第 2 B の態様に係る電子放出装置、本発明の第 2 C の態様に係る電子放出装置の製造方法、第 5 B の態様に係る電界放出素子、第 5 C の態様に係る電界放出素子の製造方法、本発明の第 5 B の態様に係る表示装置、及び、本発明の第 5 C の態様に係る表示装置の製造方法に関する。

【0315】実施の形態 20 の電子放出装置、電界放出素子、表示装置は、図 18 の (B) に模式的な一部端面図を示した実施の形態 19 の電子放出装置、電界放出素子、図 7 に模式的な一部端面図を示した実施の形態 5 の表示装置と概ね同じ構成を有するので、詳細な説明は省略する。尚、実施の形態 20 においては、電子放出部 15 は、マトリックス 25、及び、先端部が突出した状態でマトリックス 25 中に埋め込まれたカーボン・ナノチューブ構造体 (具体的には、カーボン・ナノチューブ 26) から成り、マトリックス 25 は、導電性を有する金属酸化物 (具体的には、酸化インジウム-錫、ITO) から成る。尚、炭素系材料層 23 の表面には、炭化フッ素系薄膜 24 が形成されており、この炭化フッ素系薄膜 24 は、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて形成されて

【0316】以下、電界放出素子の製造方法を、再び、図 17 の (A)、(B) 及び図 18 の (A)、(B) を参照して説明する。

[表 12]

有機錫化合物及び有機インジウム化合物	: 0.1 ~ 10 重量部
分散剤 (ドデシル硫酸ナトリウム)	: 0.1 ~ 5 重量部
カーボン・ナノチューブ	: 0.1 ~ 20 重量部
酢酸ブチル	: 残余

【0320】尚、有機酸金属化合物溶液として、有機錫化合物を酸に溶解したものをいれれば、マトリックスとして酸化錫が得られ、有機インジウム化合物を酸に溶解したものをいれれば、マトリックスとして酸化インジウムが得られ、有機亜鉛化合物を酸に溶解したものをいれれば、マトリックスとして酸化亜鉛が得られ、有機アンチモン化合物を酸に溶解したものをいれれば、マトリックスとして酸化アンチモンが得られ、有機アンチモン化合物及び有機錫化合物を酸に溶解したものをいれれば、マトリックスとして酸化アンチモン-錫が得られる。また、有機金属化合物溶液として、有機錫化合物を用い

【0317】[工程-2000] 先ず、例えばガラス基板から成る支持体 10 上に、例えばスパッタリング法及びエッチング技術により形成された厚さ約 0.2  $\mu\text{m}$  のクロム (Cr) 層から成るストライプ状のカソード電極 11 を形成する。

【0318】[工程-2010] 次に、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された有機酸金属化合物から成る金属化合物溶液をカソード電極 11 上に、例えばスプレー法にて塗布する。具体的には、以下の表 12 に例示する金属化合物溶液を用いる。尚、金属化合物溶液中にあっては、有機錫化合物及び有機インジウム化合物は酸 (例えば、塩酸、硝酸、あるいは硫酸) に溶解された状態にある。カーボン・ナノチューブはアーク放電法にて製造され、平均直径 30 nm、平均長さ 1  $\mu\text{m}$  である。塗布に際しては、支持体を 70 ~ 150 °C に加熱しておく。塗布雰囲気は大気雰囲気とする。塗布後、5 ~ 30 分間、支持体を加熱し、酢酸ブチルを十分に蒸発させる。このように、塗布時、支持体を加熱することによって、カソード電極の表面に対してカーボン・ナノチューブが水平に近づく方向にセルフレベリングする前に塗布溶液の乾燥が始まる結果、カーボン・ナノチューブが水平にはならない状態でカソード電極の表面にカーボン・ナノチューブを配置することができる。即ち、カーボン・ナノチューブの先端部がアノード電極の方向を向くような状態、言い換えれば、カーボン・ナノチューブを、支持体の法線方向に近づく方向に配向させることができる。尚、予め、表 12 に示す組成の金属化合物溶液を調製しておいてもよいし、カーボン・ナノチューブを添加していない金属化合物溶液を調製しておき、塗布前に、カーボン・ナノチューブと金属化合物溶液とを混合してもよい。また、カーボン・ナノチューブの分散性向上のため、金属化合物溶液の調製時、超音波を照射してもよい。

【0319】

ば、マトリックスとして酸化錫が得られ、有機インジウム化合物を用いれば、マトリックスとして酸化インジウムが得られ、有機亜鉛化合物を用いれば、マトリックスとして酸化亜鉛が得られ、有機アンチモン化合物を用いれば、マトリックスとして酸化アンチモンが得られ、有機アンチモン化合物及び有機錫化合物を用いれば、マトリックスとして酸化アンチモン-錫が得られる。あるいは又、金属の塩化物の溶液 (例えば、塩化錫、塩化インジウム) を用いてもよい。

【0321】場合によっては、金属化合物溶液を乾燥した後の金属化合物層の表面に著しい凹凸が形成されてい

る場合がある。このような場合には、金属化合物層の上に、支持体を加熱することなく、再び、金属化合物溶液を塗布することが望ましい。

【0322】[工程-2020] その後、有機酸金属化合物から成る金属化合物を焼成することによって、有機酸金属化合物に由来した金属原子（具体的には、 $I_n$  及び  $S_n$ ）を含むマトリックス（具体的には、金属酸化物であり、より一層具体的にはITO）25にてカーボン・ナノチューブ26がカソード電極11の表面に固定された電子放出部15を得る。焼成を、大気雰囲気中で、 $350^{\circ}\text{C}$ 、20分の条件にて行う。こうして、得られたマトリックス25の体積抵抗率は、 $5 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ であった。有機酸金属化合物を出発物質として用いることにより、焼成温度 $350^{\circ}\text{C}$ といった低温においても、ITOから成るマトリックス25を形成することができる。尚、有機酸金属化合物溶液の代わりに、有機金属化合物溶液を用いてもよいし、金属の塩化物の溶液（例えば、塩化錫、塩化インジウム）を用いた場合、焼成によって塩化錫、塩化インジウムが酸化されつつ、ITOから成るマトリックス25が形成される。

【0323】[工程-2030] 次いで、全面にレジスト層を形成し、カソード電極11の所望の領域の上方に、例えば直径 $10 \mu\text{m}$ の円形のレジスト層を残す。そして、 $10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ の塩酸を用いて、1~30分間、マトリックス25をエッチングして、電子放出部の不要部分を除去する。更に、所望の領域以外にカーボン・ナノチューブが未だ存在する場合には、以下の表13に例示する条件の酸素プラズマエッチング処理によってカーボン・ナノチューブをエッチングする。尚、バイアスパワーは0Wでもよいが、即ち、直流としてもよいが、バイアスパワーを加えることが望ましい。また、支持体を、例えば $80^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱してもよい。

【0324】[表13]

使用装置	: RIE装置
導入ガス	: 酸素を含むガス
プラズマ励起パワー	: 500W
バイアスパワー	: 0~150W
処理時間	: 10秒以上

【0325】あるいは又、表14に例示する条件のウェットエッチング処理によってカーボン・ナノチューブをエッチングしてもよい。

【0326】[表14]

使用溶液	: $\text{KMnO}_4$
温度	: $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$
処理時間	: 10秒~20分

【0327】その後、レジスト層を除去することによって、図17の(A)に示す構造を得ることができる。尚、直径 $10 \mu\text{m}$ の円形の電子放出部を残すことに限定されない。例えば、電子放出部をカソード電極11上に残してもよい。

【0328】尚、[工程-2010]、[工程-2030]、[工程-2020]の順に実行してもよい。

【0329】[工程-2040] 次に、支持体10、カソード電極11及び電子放出部15上に絶縁層12を形成する。具体的には、例えばTEOS（テトラエトキシシラン）を原料ガスとして使用するCVD法により、全面に、厚さ約 $1 \mu\text{m}$ の絶縁層12を形成する。絶縁層12の成膜条件は表7と同様とすればよい。

【0330】[工程-2050] その後、絶縁層12上にストライプ状のゲート電極13を形成し、更に、絶縁層12及びゲート電極13上にマスク層27を設けた後、ゲート電極13に第1開口部14Aを形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1開口部14Aに連通する第2開口部14Bを絶縁層12に形成する（図17の(B)参照）。尚、マトリックス25を金属酸化物、例えばITOから構成する場合、絶縁層12をエッチングするとき、マトリックス25がエッチングされることはない。即ち、絶縁層12とマトリックス25とのエッチング選択比はほぼ無限大である。従って、絶縁層12のエッチングによってカーボン・ナノチューブ26に損傷が発生することはない。

【0331】[工程-2060] 次いで、以下の表15に例示する条件にて、マトリックス25の一部を除去し、マトリックス25から先端部が突出した状態のカーボン・ナノチューブ26を得ることが好ましい。こうして、図18の(A)に示す構造の電子放出部15を得ることができる。

【0332】[表15]

エッチング溶液	: 塩酸
エッチング時間	: 10秒~30秒
エッチング温度	: $10 \sim 60^{\circ}\text{C}$

【0333】マトリックス25のエッチングによって一部あるいは全てのカーボン・ナノチューブ26の表面状態が変化し（例えば、その表面に酸素原子や酸素分子、フッ素原子が吸着し）、電界放出に関して不活性となっている場合がある。それ故、その後、電子放出部15に対して水素ガス雰囲気中でのプラズマ処理を行うことが好ましく、これによって、電子放出部15が活性化し、電子放出部15からの電子の放出効率の一層の向上させることができる。プラズマ処理の条件は、表11に例示したと同様の条件とすればよい。

【0334】[工程-2070] その後、実施の形態2の[工程-230]と同様にして、カーボン・ナノチューブ26から成る炭素系材料層23の表面に、フッ素含有炭化水素系ガスを用いて炭化フッ素系薄膜（ $\text{CF}_x$ 薄膜）24を形成し、以て、炭素系材料層23、及び、この炭素系材料層23の表面に形成された炭化フッ素系薄膜24から成る電子放出部15を得る。

【0335】[工程-2080] 次いで、実施の形態8の[工程-860]と同様にして、絶縁層12に設けら

れた第2開口部14Bの側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極13の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。次いで、マスク層27を除去する。こうして、図18の(B)に示す電界放出素子を完成することができる。

【0336】[工程-2090]その後、実施の形態1の[工程-130]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0337】尚、[工程-2070]において、実施の形態3の[工程-330]を実行すれば、本発明の第3Cの態様に係る電子放出装置及びその製造方法、本発明の第6Bの態様に係る電界放出素子、本発明の第6Bの態様に係る表示装置が得られ、また、本発明の第6Cの態様に係る電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0338】あるいは又、[工程-2000]～[工程-2030]、[工程-2060]、[工程-2070]、[工程-2090]を実行すれば、本発明の第2Bの態様に係る電子放出装置、本発明の第2Bの態様に係る電界放出素子、本発明の第2Bの態様に係る表示装置が得られ、本発明の第2Cの態様に係る電子放出装置の製造方法、本発明の第2Cの態様に係る電界放出素子の製造方法、本発明の第2Cの態様に係る表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0339】あるいは又、[工程-2000]～[工程-2030]、[工程-2060]、[工程-330]、[工程-2090]を実行すれば、本発明の第3Bの態様に係る電子放出装置、本発明の第3Bの態様に係る電界放出素子、本発明の第3Bの態様に係る表示装置が得られ、本発明の第3Cの態様に係る電子放出装置の製造方法、本発明の第3Cの態様に係る電界放出素子の製造方法、本発明の第3Cの態様に係る表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0340】あるいは又、[工程-1800]、[工程-2010]～[工程-2030]、[工程-1830]、[工程-2060]、[工程-2070]、[工程-1840]を実行すれば、本発明の第2Bの態様に係る電子放出装置、本発明の第5Bの態様に係る電界放出素子、本発明の第5Bの態様に係る表示装置が得られ、本発明の第2Cの態様に係る電子放出装置の製造方法、本発明の第8Cの態様に係る電界放出素子の製造方法、本発明の第8Cの態様に係る表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0341】あるいは又、[工程-1800]、[工程-2010]～[工程-2030]、[工程-1830]、[工程-2060]、[工程-330]、[工程-1840]を実行すれば、本発明の第3Bの態様に係る電子放出装置、本発明の第6Bの態様に係る電界放出素子、本発明の第6Bの態様に係る表示装置が得られ、本発明の第3Cの態様に係る電子放出装置の製造方法、

本発明の第9Cの態様に係る電界放出素子の製造方法、本発明の第9Cの態様に係る表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0342】以上、本発明を、発明の実施の形態に基づき説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。発明の実施の形態にて説明したアノードパネルやカソードパネル、表示装置や電界放出素子の構成、構造は例示であり、適宜変更することができるし、アノードパネルやカソードパネル、表示装置や電界放出素子の製造方法、各種の条件、使用材料も例示であり、適宜変更することができる。更には、アノードパネルやカソードパネルの製造において使用した各種材料も例示であり、適宜変更することができる。表示装置においては、専らカラー表示を例にとり説明したが、単色表示とすることもできる。

【0343】実施の形態1～実施の形態4において説明した2電極型の表示装置の変形例を、以下、説明する。この表示装置の変形例の模式的な一部断面図は図1に示したと同様である。この表示装置の変形例においては、カソード電極11及びアノード電極33の形状がストライプ状であり、ストライプ状のカソード電極11の射影像とストライプ状のアノード電極33の射影像とが直交する構造を有する。具体的には、カソード電極11は図1の図面の紙面垂直方向に延び、アノード電極33は図面の紙面左右方向に延びている。この表示装置の変形例におけるカソードパネルCPにおいては、上述のような電界放出素子の複数から構成された電子放出領域が有効領域に2次元マトリクス状に多数形成されている。カソード電極とカソード電極制御回路40Aとの間に、スイッチング素子を設ける必要はない。

【0344】そして、この表示装置の変形例においては、アノード電極33によって形成された電界に基づき、量子トンネル効果に基づき電子放出部15から電子が放出され、この電子がアノード電極33に引き付けられ、蛍光体層31に衝突する。即ち、アノード電極33の射影像とカソード電極11の射影像とが重複する領域（アノード電極／カソード電極重複領域）に位置する電子放出部15から電子が放出される、所謂単純マトリクス方式により、表示装置の駆動が行われる。具体的には、カソード電極制御回路40Aからカソード電極11に相対的に負の電圧を印加し、アノード電極制御回路42からアノード電極33に相対的に正の電圧を印加する。その結果、列選択されたカソード電極11と行選択されたアノード電極33（あるいは、行選択されたカソード電極11と列選択されたアノード電極33）とのアノード電極／カソード電極重複領域に位置する電子放出部15から選択的に真空空間中へ電子が放出され、この電子がアノード電極33に引き付けられてアノードパネルAPを構成する蛍光体層31に衝突し、蛍光体層31を励起、発光させる。



【0345】ゲート電極を設ける方法として、その他、予め、複数の開口部が形成された帯状の金属層を準備し、一方、支持体10上に絶縁材料から成る、例えば帯状のゲート電極支持部材を形成しておき、かかるゲート電極支持部材の頂面に接するように、炭素系材料層の上方あるいは選択成長領域の上方に金属層を張架する方法を挙げることができる。この場合、ゲート電極を設ける前に、選択成長領域、炭素系材料層の形成を行ってもよいし、ゲート電極を設けた後に、選択成長領域、炭素系材料層の形成を行ってもよいし、ゲート電極を設ける前に選択成長領域の形成を行い、ゲート電極を設けた後に炭素系材料層の形成を行ってもよい。尚、これらの場合、第1開口部14Aの真下に選択成長領域20が形成されていなくともよい。このような方法により、本発明の第4の態様～第6の態様に係る電界放出素子あるいは表示装置を得ることができ、本発明の第7の態様～第9の態様に係る電界放出素子の製造方法あるいは表示装置の製造方法を実行したことになる。

【0346】本発明の電界放出素子において、ゲート電極13及び絶縁層12には更に第2絶縁層17を設け、第2絶縁層17上に収束電極18を設けてもよい。このような構造を有する電界放出素子の模式的な一部端面図を図19に示す。第2絶縁層17には第1開口部14Aに連通した第3の開口部19が設けられている。収束電極18の形成は、例えば、実施の形態8にあっては、

【工程-810】において、絶縁層12上にストライプ状のゲート電極13を形成した後、第2絶縁層17を形成し、次いで、第2絶縁層17上にパターンニングされた収束電極18を形成した後、収束電極18、第2絶縁層17に第3の開口部19を設け、更に、ゲート電極13に第1開口部14Aを設ければよい。尚、収束電極のパターンニングに依存して、1又は複数の電子放出部、あるいは、1又は複数の画素に対応する収束電極ユニットが集合した形式の収束電極とすることもでき、あるいは又、有効領域を1枚のシート状の導電材料で被覆した形式の収束電極とすることもできる。尚、図19における電界放出素子は例示であり、その他の電界放出素子とすることもできることは言うまでもない。

【0347】収束電極は、このような方法にて形成するだけでなく、例えば、厚さ数十 $\mu\text{m}$ の42%Ni-Feアロイから成る金属板の両面に、例えば $\text{SiO}_2$ から成る絶縁膜を形成した後、各画素に対応した領域にパンチングやエッチングすることによって開口部を形成することで収束電極を作製することもできる。そして、カソードパネル、金属板、アノードパネルを積み重ね、両パネルの外周部に枠体を配置し、加熱処理を施すことによって、金属板の一方の面に形成された絶縁膜と絶縁層12とを接着させ、金属板の他方の面に形成された絶縁膜とアノードパネルとを接着し、これらの部材を一体化させ、その後、真空封入することで、表示装置を完成させ

ることもできる。

【0348】ゲート電極を、有効領域を1枚のシート状の導電材料（第1開口部を有する）で被覆した形式のゲート電極とすることもできる。この場合には、かかるゲート電極に正の電圧を印加する。そして、各画素を構成するカソード電極とカソード電極制御回路との間に、例えば、TFTから成るスイッチング素子を設け、かかるスイッチング素子の作動によって、各画素を構成するカソード電極への印加状態を制御し、画素の発光状態を制御する。

【0349】あるいは又、カソード電極を、有効領域を1枚のシート状の導電材料で被覆した形式のカソード電極とすることもできる。この場合には、かかるカソード電極に電圧を印加する。そして、各画素を構成するゲート電極とゲート電極制御回路との間に、例えば、TFTから成るスイッチング素子を設け、かかるスイッチング素子の作動によって、各画素を構成するゲート電極への印加状態を制御し、画素の発光状態を制御する。

【0350】アノード電極は、有効領域を1枚のシート状の導電材料で被覆した形式のアノード電極としてもよいし、1又は複数の電子放出部、あるいは、1又は複数の画素に対応するアノード電極ユニットが集合した形式のアノード電極としてもよい。アノード電極が前者の構成の場合、かかるアノード電極をアノード電極制御回路に接続すればよいし、アノード電極が後者の構成の場合、例えば、各アノード電極ユニットをアノード電極制御回路に接続すればよい。

【0351】本発明の電子放出装置を、表面伝導型電子放出素子と通称される素子に適用することもできる。この表面伝導型電子放出素子は、例えばガラスから成る支持体上に酸化錫（ $\text{SnO}_2$ ）、金（Au）、酸化インジウム（ $\text{In}_2\text{O}_3$ ）／酸化錫（ $\text{SnO}_2$ ）、カーボン、酸化パラジウム（PdO）等の導電材料から成り、微小面積を有し、所定の間隔（ギャップ）を開けて配された一対の電極がマトリクス状に形成されて成る。そして、一対の電極の内の方の電極に行方向配線が接続され、一対の電極の内の方の電極に列方向配線が接続された構成を有する。かかる表面伝導型電子放出素子においては、各一対の電極（導電体層に相当する）の表面に選択成長領域を形成し、その上に、炭素系材料層から成る電子放出部を形成する。一対の電極に電圧を印加することによって、ギャップを挟んで向かい合った炭素系材料層に電界が加わり、炭素系材料層から電子が放出される。かかる電子をアノードパネル上の蛍光体層に衝突させることによって、蛍光体層が励起されて発光し、所望の画像を得ることができる。

【0352】

【発明の効果】本発明においては、電子放出部あるいは炭素系材料層が一種の撥水性を発現する結果、カソード電極や表示装置を構成する各種の部材から放出されるガ

スあるいはガス状物質、特に、水分が、電子放出部（具体的には、炭素系材料層）に付着、吸着することを抑制できる。それ故、電子放出部の特性が劣化することを確実に防止することができる。

【0353】しかも、電子放出部が炭素系材料層から構成されているので、低閾値電圧を有し、高い電子放出効率を有する冷陰極電界電子放出素子や電子放出装置を得ることができ、また、低消費電力、高画質の冷陰極電界電子放出表示装置を得ることができる。更には、有効領域の面積が増大し、これに伴って冷陰極電界電子放出素子の形成数が著しく増大した場合にも、各冷陰極電界電子放出素子の電子放出部を精度良く形成することができるため、有効領域の全域に互って各電子放出部の電子放出効率が均一化され、輝度ムラが極めて少ない高画質の冷陰極電界電子放出表示装置を製造することができる。また、炭素系材料層の成膜を比較的低温で行うことができるが故に、支持体としてガラス基板を用いることができ、製造コストの低減を図ることができる。

【0354】更には、本発明において、選択成長領域を形成すれば、導電体層やカソード電極の所望の部位に炭素系材料層から成る電子放出部を設けることができ、しかも、炭素系材料層を所望の形状にするための炭素系材料層のパターニングを行う必要が無くなる。また、カーボン・ナノチューブ構造体から電子放出部を構成すれば、容易に電子放出部を形成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、発明の実施の形態1の冷陰極電界電子放出表示装置の模式的な一部断面図である。

【図2】図2は、発明の実施の形態1の冷陰極電界電子放出表示装置における1つの電子放出領域の模式的な斜視図である。

【図3】図3の(A)～(D)は、発明の実施の形態1における電子放出装置の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図4】図4の(A)～(D)は、発明の実施の形態1の冷陰極電界電子放出表示装置におけるアノードパネルの製造方法を説明するための基板等の模式的な一部断面図である。

【図5】図5は、発明の実施の形態2における電子放出装置の模式的な一部断面図である。

【図6】図6の(A)及び(B)は、発明の実施の形態4における電子放出装置の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図7】図7は、発明の実施の形態5の冷陰極電界電子放出表示装置の模式的な一部端面図である。

【図8】図8の(A)及び(B)は、発明の実施の形態5の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図9】図9は、発明の実施の形態8の冷陰極電界電子放出表示装置の模式的な一部端面図である。

【図10】図10の(A)～(C)は、発明の実施の形態8の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図11】図11の(A)及び(B)は、図10の(C)に引き続き、発明の実施の形態8の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図12】図12の(A)及び(B)は、図11の(B)に引き続き、発明の実施の形態8の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図13】図13の(A)及び(B)は、発明の実施の形態11の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図14】図14の(A)及び(B)は、発明の実施の形態17の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図15】図15は、図14の(B)に引き続き、発明の実施の形態17の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図16】図16は、発明の実施の形態18の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図17】図17の(A)及び(B)は、発明の実施の形態19あるいは発明の実施の形態20の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図18】図18の(A)及び(B)は、図17の(B)に引き続き、発明の実施の形態19あるいは発明の実施の形態20の冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部端面図である。

【図19】図19は、収束電極を有する本発明の冷陰極電界電子放出素子の模式的な一部端面図である。

【図20】図20は、スピント型冷陰極電界電子放出素子を備えた従来の冷陰極電界電子放出表示装置の模式的な一部端面図である。

【図21】図21は、冷陰極電界電子放出表示装置のカソードパネルとアノードパネルを分解したときの模式的な部分的斜視図である。

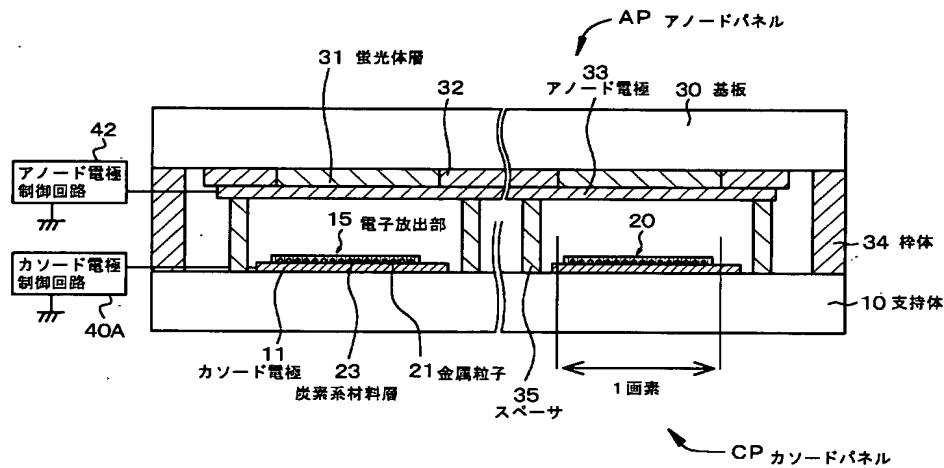
#### 【符号の説明】

C P・・・カソードパネル、A P・・・アノードパネル、10・・・支持体、11・・・カソード電極、12・・・絶縁層、13・・・ゲート電極、14 A・・・第1開口部、14 B・・・第2開口部、16、116・・・マスク層、17・・・第2絶縁層、18・・・収束電極、19・・・第3の開口部、20・・・選択成長領域、21・・・金属粒子、22・・・金属薄膜、23・・・炭素系材料層、24・・・炭化フッ素系薄膜(C F

x 薄膜)、25・・・マトリックス、26・・・カーボン・ナノチューブ、27・・・マスク層、30・・・基板、31・・・蛍光体層、32・・・ブラックマトリックス、33・・・アノード電極、34・・・枠体、35

・・・スペーサ、36・・・貫通孔、37・・・チップ管、40、40A・・・カソード電極制御回路、41・・・ゲート電極制御回路、42・・・アノード電極制御回路

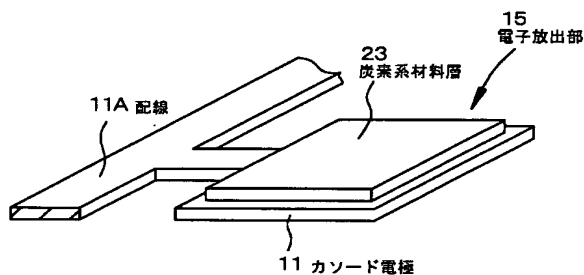
【図 1】



【図 2】

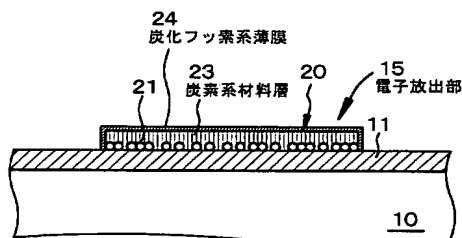
【図 3】

【図 2】



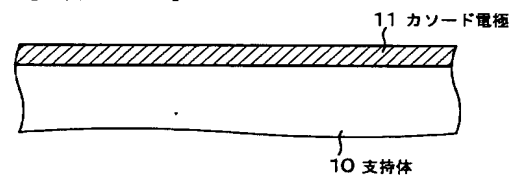
【図 5】

【図 5】

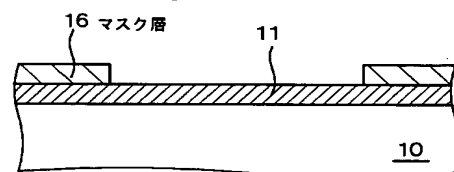


【図 3】

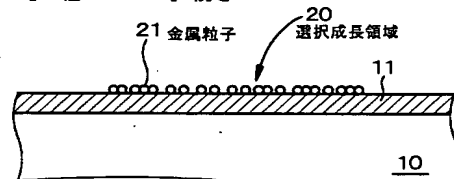
(A) 【工程-100】



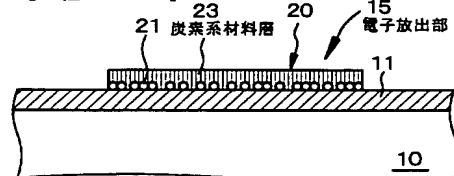
(B) 【工程-110】



(C) 【工程-110】 続き

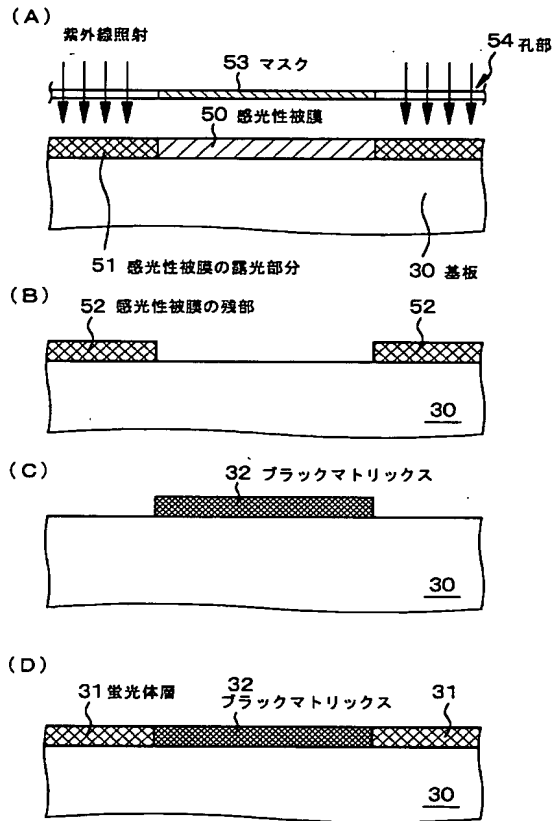


(D) 【工程-120】



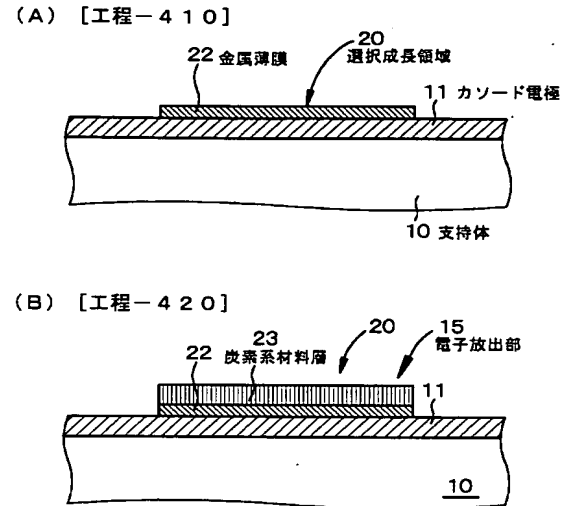
【図4】

【図4】

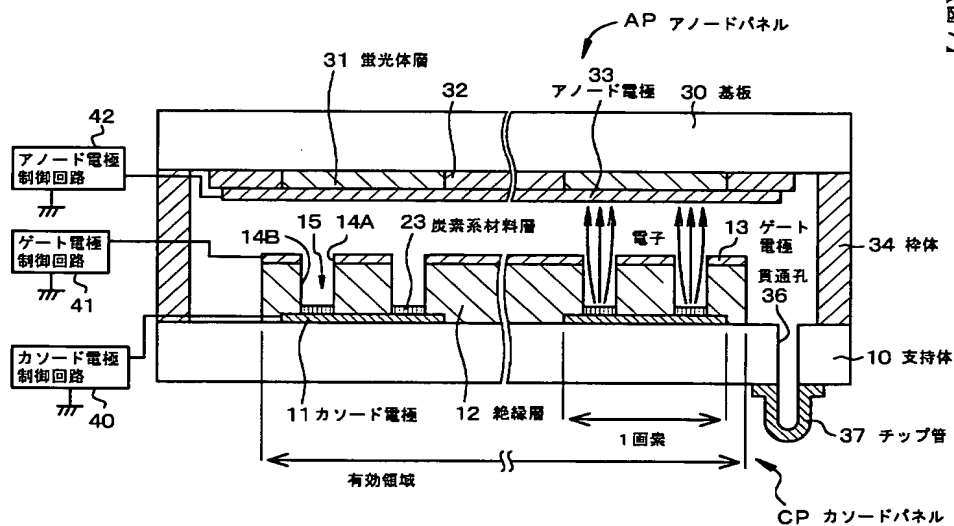


【図6】

【図6】



【図7】

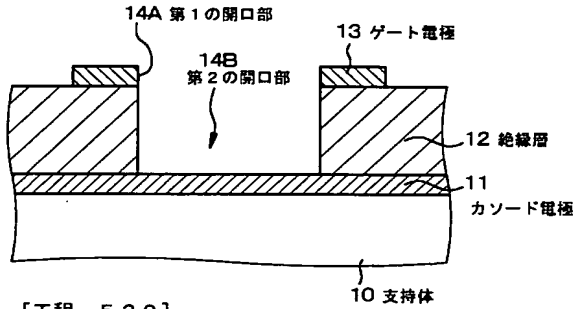


【図 8】

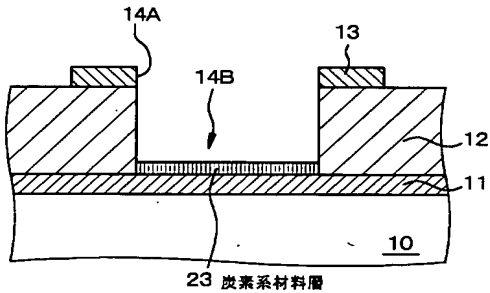
【図 14】

【図 8】

(A) 【工程-520】

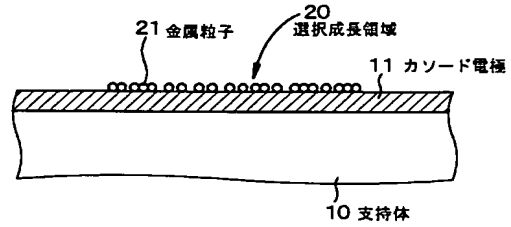


(B) 【工程-530】

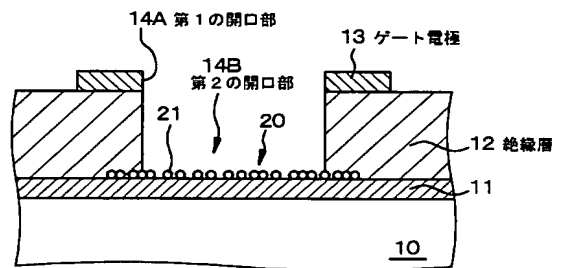


【図 14】

(A) 【工程-1710】

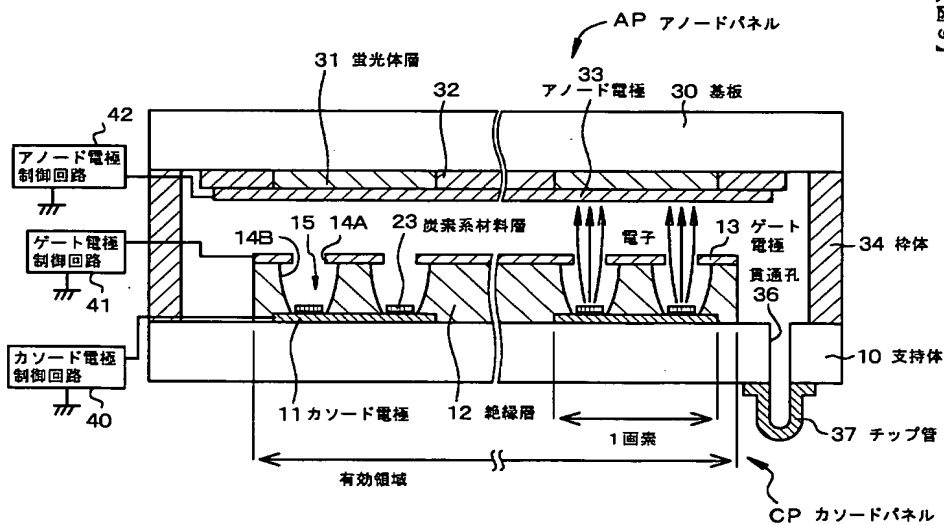


(B) 【工程-1720】



【図 9】

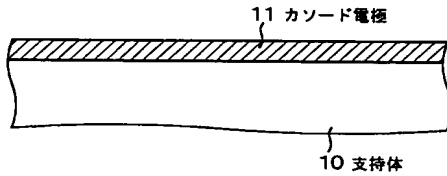
【図 9】



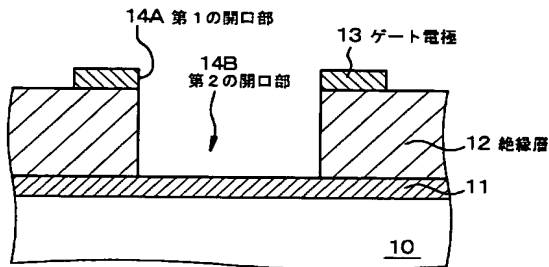
【図10】

【図10】

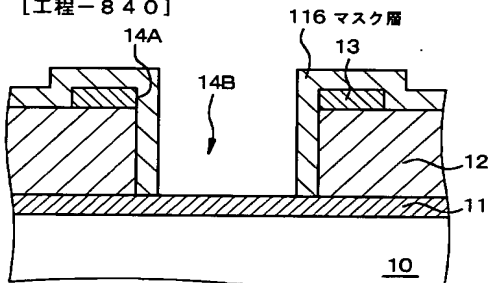
(A) 【工程-800】



(B) 【工程-830】



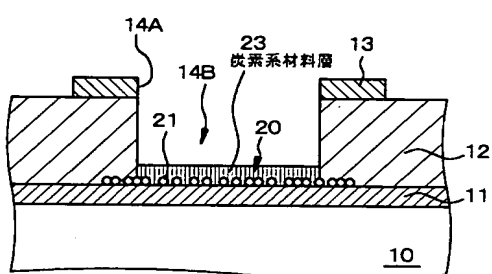
(C) 【工程-840】



【図15】

【図15】

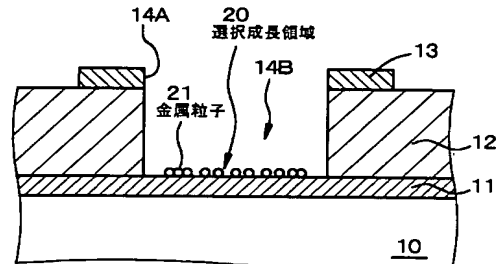
【工程-1730】



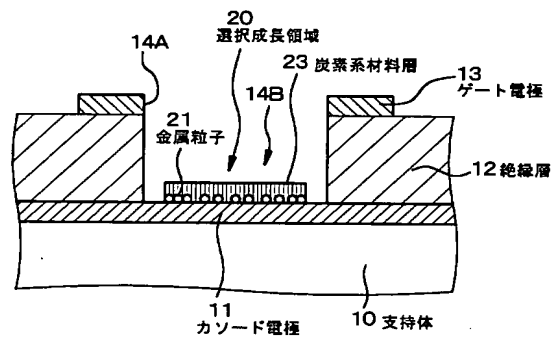
【図11】

【図11】

(A) 【工程-840】 続き



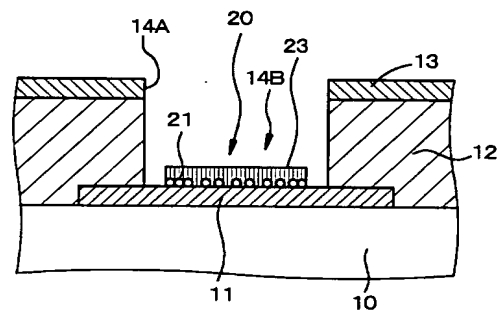
(B) 【工程-850】



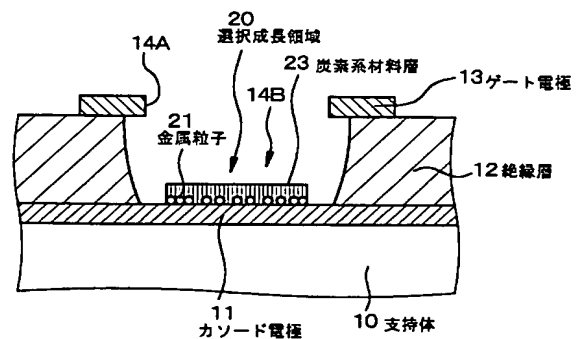
【図12】

【図12】

(A) 【工程-850】



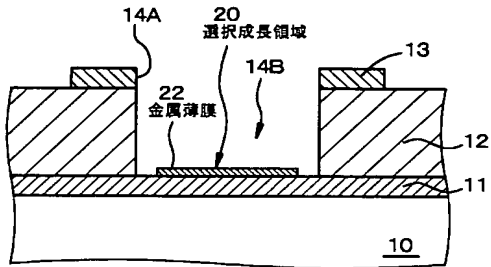
(B) 【工程-860】



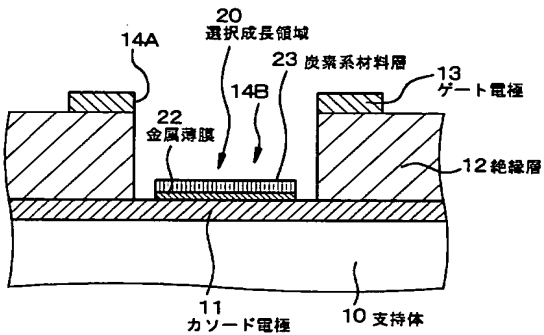
【図13】

【図13】

(A) 【工程-1110】



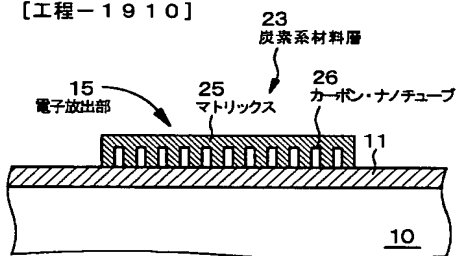
(B) 【工程-1120】



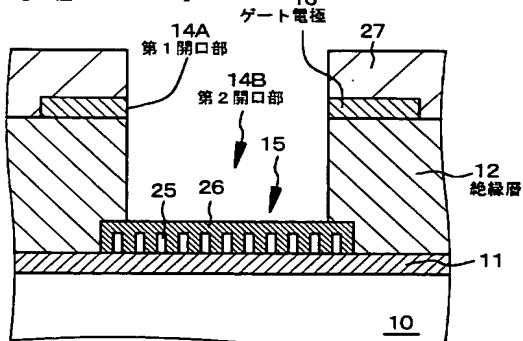
【図17】

【図17】

(A) 【工程-1910】



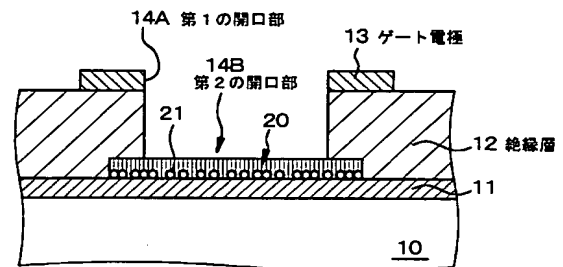
(B) 【工程-1930】



【図16】

【図16】

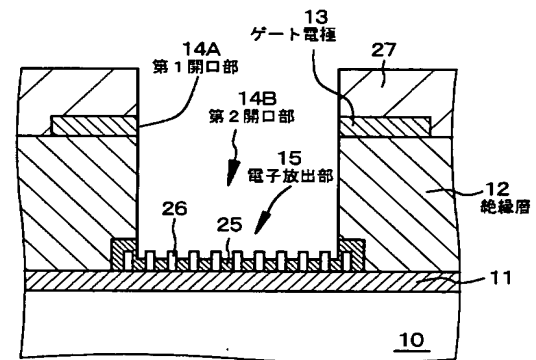
【工程-1830】



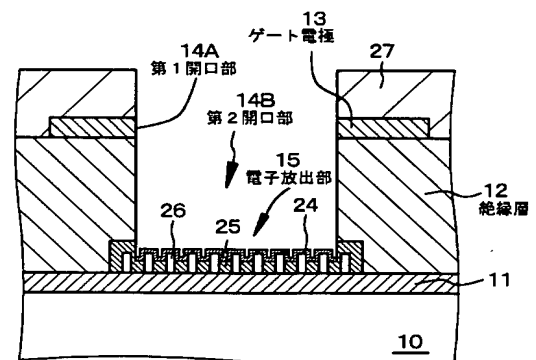
【図18】

【図18】

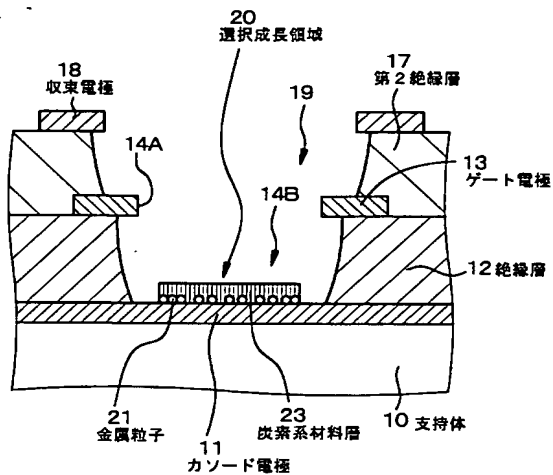
(A) 【工程-1940】



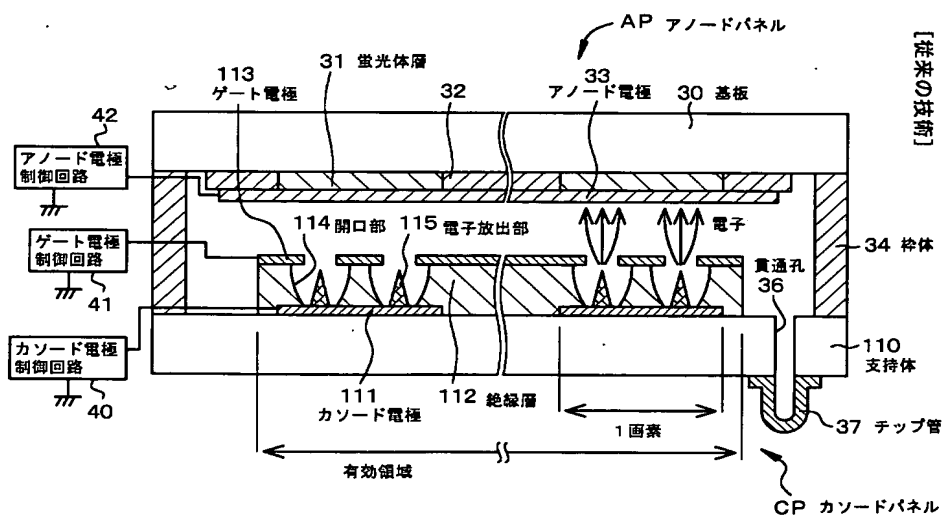
(B) 【工程-1950】



【圖 19】



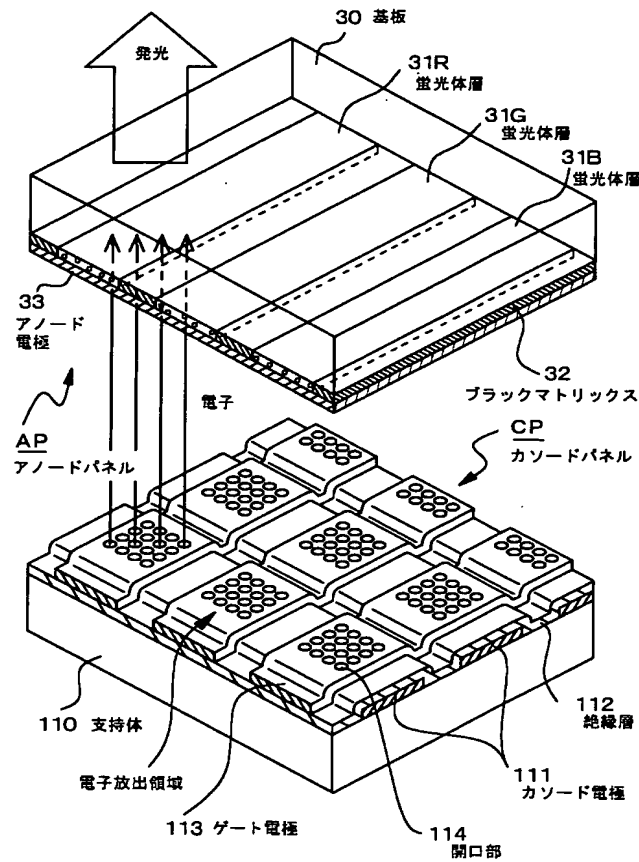
【20】





【図21】

【図21】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 浩司  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 齋藤 一郎  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

Fターム(参考) 5C031 DD17 DD19  
5C036 EE19 EF01 EF06 EF09 EG12  
EH11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**